# Synthese und Eigenschaften von Zwei- und Dreikernkomplexen des 3,4-Diethyl-1,2,5-thiadiborolens

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

WILFRIED ROTHERMEL

aus Detmold

Marburg/Lahn 1979

Druck: Mauersberger, Marburg

# Synthese und Eigenschaften von Zwei- und Dreikernkomplexen des 3,4-Diethyl-1,2,5-thiadiborolens

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

WILFRIED ROTHERMEL

aus Detmold

Marburg/Lahn 1979

Druck: Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von dem FB Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn

als

Dissertation angenommen am 21.06.79

Tag der mündlichen Prüfung am 11.07.79

Berichterstatter: Prof. Dr. W. Siebert

Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. Dehnicke

Inhaltsverzeichnis


| | | |
|---|---|---|
| 1. | Einführung und Aufgabenstellung | 1 |
| 2. | Bindungsverhältnisse in Thiadiborolen-Metallkomplexen | 5 |
| 3. | Beschreibung der Ergebnisse | 6 |
| 3.1. | Synthese und Eigenschaften von μ-Thiadiborolen-bis(η-thiadiborolenkobalt) | 6 |
| 3.1.1. | Spektroskopische Untersuchungen | 9 |
| 3.1.1.1. | $^{1}$H-NMR-Spektren von $[(EtC)_2(BX)_2S]_3Co_2$ (X = I, Br, Cl, Me), XIIIa-d | 9 |
| 3.1.1.2. | $^{11}$B-NMR-Spektren | 14 |
| 3.1.1.3. | Massenspektren | 15 |
| 3.1.1.4. | Struktur von $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId | 17 |
| 3.1.2. | Darstellung und Eigenschaften von Bis-(thiadiborolen-dicarbonylkobalt) | 21 |
| 3.1.3. | Reaktionen des μ-Thiadiborolen-bis(η-thiadiborolenkobalt), XIIId | 25 |
| 3.1.3.1. | Darstellung und Eigenschaften des η-Thiadiborolenkobalt-μ-thiadiborolen-dicarbonylkobalts | 26 |
| 3.1.3.2. | Versuche zur Darstellung von μ-Thiadiborolen-bis(dicarbonylkobalt) | 33 |
| 3.1.3.3. | Versuche zur Darstellung von η-Thiadiborolenkobalt-μ-thiadiborolen-η-cyclopentadienyleisen | 34 |
| 3.1.3.4. | Darstellung des Tetradeckerkomplexes Bis-(tricarbonylmangan-μ-thiadiborolen)kobalt | 38 |

| | | |
|---|---|---|
| 3.1.3.5. | ESR-Spektrum des $(CO)_3Mn[(EtC)_2(BMe)_2S]Co-[(EtC)_2(BMe)_2S]Mn(CO)_3$, XXIb | 41 |
| 3.2. | Abbaureaktionen von Tripeldecker-Komplexen | 43 |
| 3.2.1. | Darstellung und Eigenschaften von Tetraphenylphosphonium-bis(thiadiborolen)kobaltat | 43 |
| 3.2.2. | Umsetzung von μ-Thiadiborolen-bis(cyclopentadienyleisen) mit NaCp | 48 |
| 3.3. | Kationische Tripeldecker-Komplexe des Thiadiborolens | 50 |
| 3.3.1. | Umsetzung von $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId, mit Iod und $FeCl_3$ | 50 |
| 3.3.2. | Oxydation von $CpFe[(EtC)_2(BMe)_2S]FeCp$, XI, mit $FeCl_3$ | 50 |
| 3.3.2.1. | Mößbauerspektren | 52 |
| 3.4. | Darstellung anionischer Thiadiborolen-dicarbonylkobalt-Komplexe | 57 |
| 3.4.1. | Darstellung und Eigenschaften von Trimethylstannyl-thiadiborolen-dicarbonylkobalt | 57 |
| 3.4.2. | Darstellung von Bis(thiadiborolen-dicarbonylkobalt)quecksilber | 63 |
| 3.5. | Synthese von Tetradecker-Sandwichkomplexen | 69 |
| 3.5.1. | Eigenschaften von Di(bis-thiadiborolen-kobaltat)eisen | 72 |
| 4. | Zusammenfassung | 76 |
| 5. | Experimenteller Teil | 82 |
| 6. | Literaturverzeichnis | 104 |

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

| | | |
|---|---|---|
| Cp | : | Cyclopentadienyl |
| EI | : | Elektronenstoßionisationsspektrum |
| Et | : | Ethyl |
| FD | : | Felddesorptionsspektrum |
| Fp | : | Schmelzpunkt |
| IR | : | Infrarotspektrum |
| L | : | Ligand |
| M | : | Metall |
| Me | : | Methyl |
| MS | : | Massenspektrum |
| Ph | : | Phenyl |
| RT | : | Raumtemperatur |
| Zers. | : | Zersetzung |

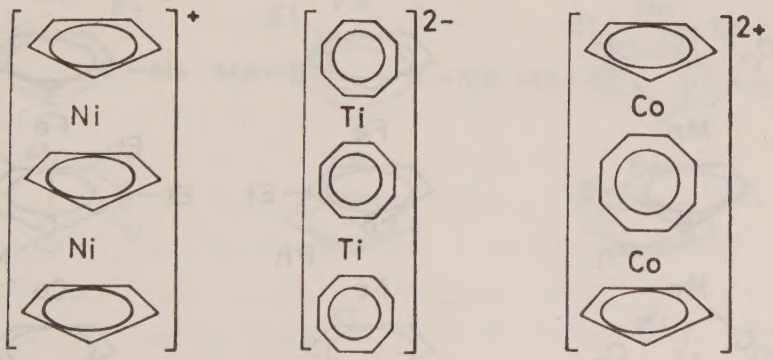
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546011_0015

## 1. Einführung und Aufgabenstellung

Die Darstellung des ersten Tripeldecker-Sandwichs, des Tris-(π-cyclopentadienyl)dinickel-Kations I, durch H. Werner und A. Salzer [1-3] im Jahre 1972 führte zu verstärkten Bemühungen, analoge Komplexe mit anderen Uebergangsmetallen zu synthetisieren. Es gelang jedoch erst in jüngster Zeit, weitere 34-Valenzelektronen-Verbindungen mit homocyclischen aromatischen Liganden darzustellen. Dabei handelt es sich um das Tris(cyclooctatetraenyl)dititan-Dianion [4] II, das durch Reduktion des Neutralkomplexes mit Kalium in THF gewonnen wurde, und das Bis(cyclopentadienyl-kobalt)μ-cyclooctatetraenyl-Dikation [5] III. Letzteres konnte aus dem neutralen Komplex $[(C_5H_5)Co]_2C_8H_8$ mit 2 x 18 Valenzelektronen durch elektrochemische Oxydation erzeugt werden.

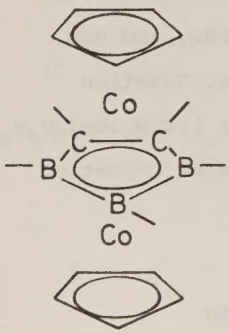
Abb. 1: Tripeldecker mit homocyclischen Liganden



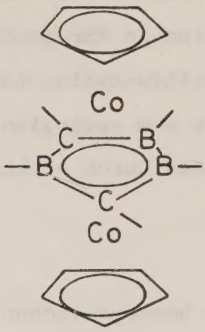

I II III

Diesen wenigen Beispielen von Tripeldecker-Sandwichkomplexen mit homocyclischen Liganden steht jedoch bereits eine Vielzahl solcher mit Bor-Heterocyclen gegenüber [6]. So gelang Grimes [7-9] die Synthese von IV und V, Herberich [10,11] die Darstellung von VI und VII. Bochmann [12] konnte VIII aus 1,3-Diborolen, $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ und $(C_5H_5)Co(CO)_2$ erhalten.

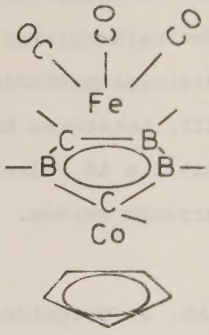
Abb. 2: Tripeldecker mit Bor-Heterocyclen als Liganden



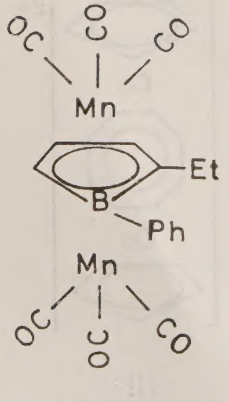

IVa



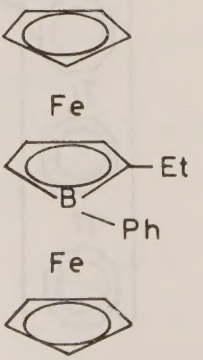

IVb



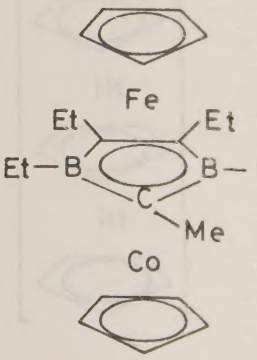

V




VI



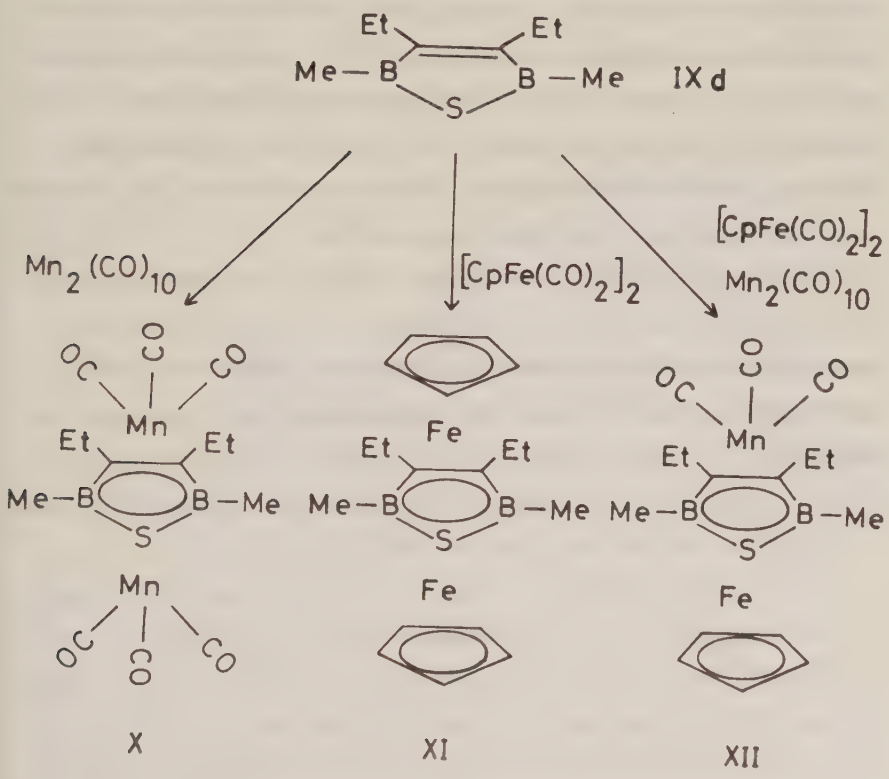

VII




VIII

Als ein besonders geeigneter Ligand für derartige Mehrkernkomplexe hat sich das 2,5-Dimethyl-3,4-diethyl-1,2,5-thiadiborolen IXd erwiesen, mit dem die Komplexe X - XII dargestellt werden konnten [13-15].

Abb. 3: Tripeldecker mit dem 2,5-Dimethyl-3,4-diethyl-1,2,5-thiadiborolen



XII ist strukturell mit V vergleichbar und stellt darüberhinaus den ersten Vertreter der Thiadiborolen-Zweikernkomplexe mit verschiedenen Metallatomen dar.

Aufgabe dieser Arbeit ist es, durch die Auswahl elektronisch geeigneter Uebergangsmetall-Komplexfragmente weitere Tripeldecker-Komplexe mit Kobalt als Metallatom zu synthetisieren und sie auf ihre Reaktivität hin zu untersuchen. Von besonderem Interesse sind Einkernkomplexe, die den Aufbau von Tetradecker-Verbindungen ermöglichen sollten. Zwar wurde die Synthese von Dreikernkomplexen schon beschrieben [16-18], doch enthalten die Werner'schen Verbindungen Phosphonate als brückenbildende Liganden. Für Tetradeckerkomplexe mit cyclischen π-gebundenen Brückenliganden gibt es bisher erst ein Beispiel in der Literatur: das $[(CO)_3Mn((EtC)_2(BMe)_2S)]_2Fe$ [15].
Die Darstellung weiterer Vertreter dieser Substanzklasse ist präparativ wie theoretisch von großem Reiz. Untersuchungen in dieser Richtung sollen Auskunft über die Leistungsfähigkeit des Thiadiborolens als end- und brückenständiger Komplexligand geben.

## 2. Bindungsverhältnisse in Thiadiborolen-Metallkomplexen

3,4-Diethyl-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborolen reagiert mit entsprechenden Uebergangsmetallcarbonylen der VI. - VIII. Nebengruppe unter Verdrängung jeweils zweier Carbonylgruppen zu Ein- und Zweikernkomplexen des Chroms [19], Molybdäns [19], Mangans [13,19], Eisens [20a,b], Kobalts [20a] und Nickels [20a,c].

$^{1}H$- und $^{11}B$-NMR-spektroskopische Befunde weisen darauf hin, daß zwischen Metall- und Boratomen elektronische Wechselwirkungen bestehen, die sich in Hochfeldverschiebungen der $^{11}B$- und $^{1}H$-NMR-Signale der borständigen Methylgruppen äußern und als ein Indiz für die Beteiligung der Boratome an der Komplexbindung anzusehen sind. Demnach ist das Thiadiborolen als pentahapto-Ligand zu betrachten, was durch die Ergebnisse von Röntgenstrukturanalysen bestätigt wird [13-15,19-21].

Für die Beschreibung der elektronischen Verhältnisse in diesen Komplexen hat sich die Wade'sche Systematik [22] der Einteilung in closo- und nido- Strukturen als besonders nützlich erwiesen. Während danach die Einkernkomplexe den nido-Clustern zuzurechnen sind, gehören die Zweikernkomplexe zur Klasse der closo-Verbindungen, in denen die sieben Gerüstatome durch 2n+2= 16 Elektronen zusammengehalten werden. Vierzehn Elektronen werden durch das Thiadiborolen (je drei durch die C-Atome, je zwei durch die Boratome und vier durch den Schwefel) gestellt, die noch fehlenden sind durch das Uebergangsmetall-Komplexfragment einzubringen. Beispiele aus der Chemie des Thiadiborolens sind die Komplexe X - XII, in denen sowohl das

$(CO)_3Mn$- als auch das $(C_5H_5)Fe$-Fragment als Einelektronendonoren fungieren.

Eine äquivalente Beschreibung der Bindungsverhältnisse stellt die $\pi^6/d^{6-8}$- Systematik [23] dar. Ihr zufolge sollen Tripeldecker mit 30 bzw. 34 Elektronen sich durch besondere Stabilität auszeichnen. In der Tat sind die bisher dargestellten Komplexe mit heterocyclischen Liganden 30-Elektronensysteme, während die eingangs erwähnten Komplexe mit carbocyclischen Liganden 34 Elektronen aufweisen. Inzwischen konnten jedoch auch paramagnetische Komplexe mit 31 - 33 Elektronen dargestellt werden [24].

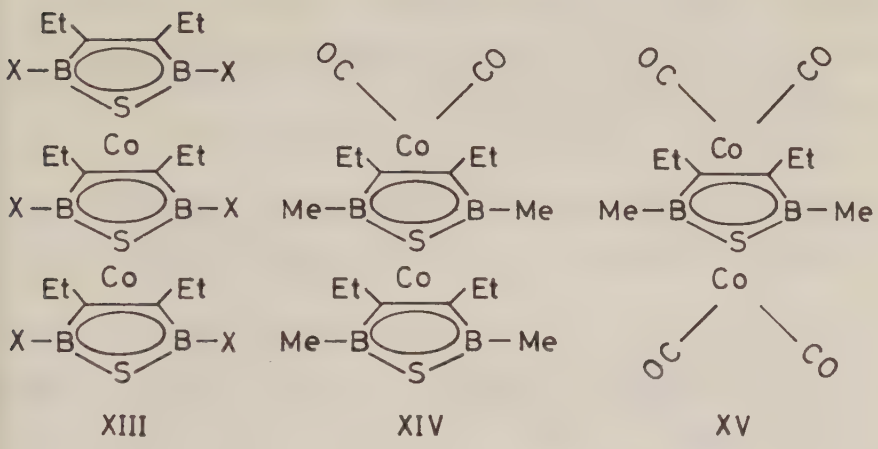
## 3. Beschreibung der Ergebnisse

### 3.1. Synthese und Eigenschaften von μ-Thiadiborolen-bis(η-thiadiborolenkobalt)

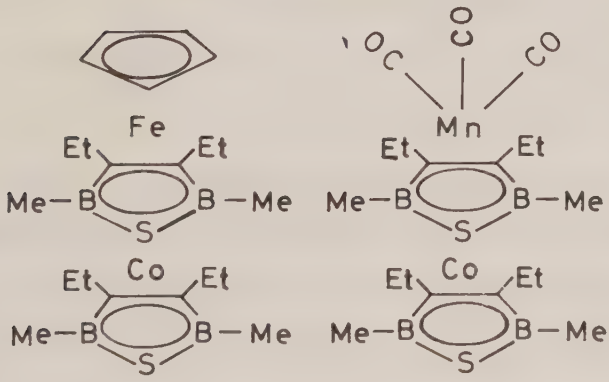
Wendet man die oben dargelegten Betrachtungsweisen im Hinblick auf die Aufgabenstellung an, so ergeben sich die Komplexe XIII - XVII als präparative Ziele dieser Arbeit.

Bereits beim Erhitzen der entsprechenden Liganden mit Dikobaltoctacarbonyl in siedendem n-Hexan bilden sich die Komplexe XIIIa-d (Gl. 1); XIIIb konnte allerdings nicht frei von Verunreinigungen dargestellt werden. Für die Darstellung erweist es sich als günstig, die Liganden nicht im stöchiometrischen Verhältnis, sondern im Ueberschuß einzusetzen.

Abb. 4: 30-Valenzelektronentripeldecker-Komplexe mit Thiadiborolen-Kobalt-Gruppierungen

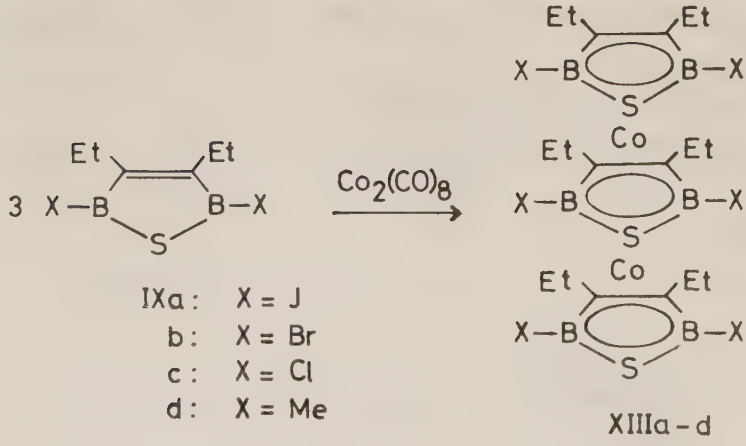



XIII XIV XV




XVI XVII

Die Produkte werden aus Toluol/Petrolether 40/60 umkristallisiert und bilden rote, hochschmelzende Kristalle; die Schmelzpunkte nehmen in der Reihe I>Br>Cl>$CH_3$ ab, ebenso ihre Empfindlichkeit an Luft. Die Verbindungen sind in unpolaren Lösungsmitteln löslich, in halogenierten Kohlenwasserstoffen wird allmähliche Zersetzung beobachtet.




(Gl. 1)

IXa: X = J
b: X = Br
c: X = Cl
d: X = Me

XIIIa-d

Versuche zur Synthese entsprechender Komplexe mit X = OEt, SMe schlugen fehl. Da die Bindungsbeziehungen in Thiadiborolen-Metallkomplexen wesentlich durch die Akzeptorfähigkeit des Liganden bestimmt sind [20a,b], dürfte die Absättigung der Boratome durch starke Rückbindungseffekte mit diesen Substituenten die Ursache für den negativen Verlauf dieser Umsetzungen sein.

### 3.1.1. Spektroskopische Untersuchungen

#### 3.1.1.1. $^1$H-NMR-Spektren von $[(EtC)_2(BX)_2S]_3Co_2$ (X = I, Br, Cl, Me), XIIIa-d

Die $^1$H-NMR-Spektroskopie ist für die Charakterisierung und Konstitutionsbestimmung dieser Komplexe neben der aufwendigeren Röntgenstrukturanalyse die Methode der Wahl. Die Aequivalenz der als Quartett erscheinenden Methylenprotonen des zentralen Liganden ist Indiz für die postulierte Tripeldeckerstruktur.

Eine Uebersicht über die chemischen Verschiebungen der Wasserstoff- und der Boratome gibt Tab. 1. Als Vergleichsmaterial wurden die Daten der entsprechenden Eisentricarbonylkomplexe aufgenommen. Wie die Uebersicht zeigt, lassen sich die Daten der $\eta$-Liganden der Komplexe XIIIa-d recht gut mit letzteren vergleichen. Wie bei den Eisenkomplexen ändert sich die Lage der Signale beim Uebergang vom Iod zum Chlor nur geringfügig. Deutlich wird jedoch, daß die Resonanzen der Methylprotonen der Ethylgruppen um etwa 0,2 ppm zu höherem Feld verschoben sind als die der entsprechenden Eisenkomplexe. Hierin kann eine Abschwächung des induktiven Effekts der Ethylgruppen infolge geringerer Beanspruchung der $\pi$-Elektronenpaare der C=C-Doppelbindung gesehen werden.

Charakteristisches Merkmal für die $^1$H-NMR-Spektren ist wiederum das Multiplett, das auf magnetische Nichtäquivalenz der Methylenprotonen der terminalen Liganden zurückzuführen ist [20a,b]; das Erscheinungsbild dieser Gruppierung stellt demzu-

Tabelle 1 NMR-Daten von XIIIa-d im Vergleich mit den entsprechenden Eisentricarbonylverbindungen[a)]

| | C-$CH_2$[b)] | C-$CH_2$[c)] | C-$CH_3$[d)] | C-$CH_3$[e)] | B-Me | $^{11}B$ | $\Delta\delta(^{11}B)$[f)] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $[(EtC)_2(BI)_2S]_3Co_2$, XIIIa | 3,15 | 2,28 | 1,62 | 1,02 | | 20,4/-1,2 | 45,6/67,2 |
| $[(EtC)_2(BI)_2S]Fe(CO)_3$ | | 2,28 | | 1,28 | | 13,2 | 52,8 |
| $[(EtC)_2(BBr)_2S]_3Co_2$, XIIIb | 3,08 | 2,23 | 1,59 | 1,05 | | 28,0/10,0 | 37,4/55,4 |
| $[(EtC)_2(BBr)_2S]Fe(CO)_3$ | | 2,28 | | 1,27 | | 23,5 | 41,9 |
| $[(EtC)_2(BCl)_2S]_3Co_2$, XIIIc | 3,01 | 2,22 | 1,54 | 1,03 | | 29,9/14,3 | 36,5/52,1 |
| $[(EtC)_2(BCl)_2S]Fe(CO)_3$ | | 2,27 | | 1,26 | | 26,5 | 39,9 |
| $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId | 2,80 | 1,96 | 1,29 | 0,93 | 0,69/0,75 | 30,8/14,9 | 36,0/51,1 |
| $[(EtC)_2(BMe)_2S]Fe(CO)_3$ | | 2,0 | | 1,12 | 0,94 | 27,8 | 38,2 |

a) in $CDCl_3$; b) Quartett ($\mu$-Ligand); c) Multiplett ($\eta$-Ligand); d) Triplett ($\mu$-Ligand);
e) Triplett ($\eta$-Ligand); f) Differenz $\delta$ (freier Ligand) -$\delta$ (Komplex);

folge ein $ABX_3$-System dar. In allen Komplexen ist die Differenz der chemischen Verschiebungen $\nu_o\delta$ der beiden unterschiedlichen Methylenprotonen so groß, daß die Spektren nach den Regeln erster Ordnung analysiert werden können. Ein Beispiel hierfür gibt Abb. 5 anhand der Verbindung XIIIc.

Abb. 5: AB-Teil des $^1$H-NMR-Spektrums von $[(EtC)_2(BCl)_2S]_3Co_2$, XIIIc

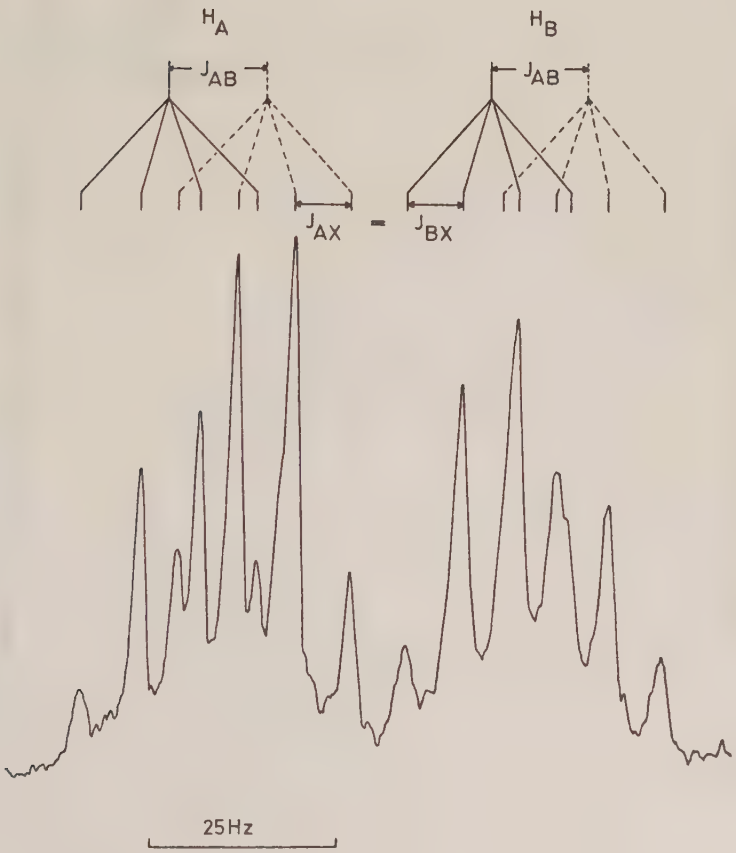
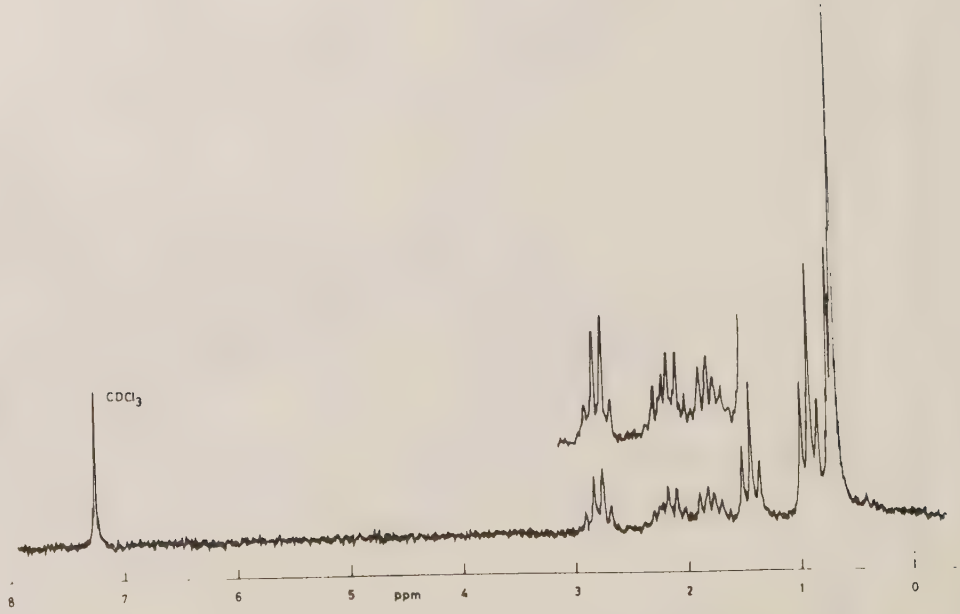


Abb. 6: $^1$H-NMR-Spektrum des $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId (in $CDCl_3$)



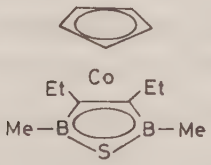
Eine Uebersicht über die Kopplungskonstanten $J_{AB}$ und die relativen chemischen Verschiebungen $\nu_o\delta$ gibt Tab. 2.

Tab. 2: Kopplungskonstanten $J_{AB}$ und relative chemische Verschiebungen* der Methylenprotonen in XIIIa-d

| | XIIIa | XIIIb | XIIIc | XIIId |
|---|---|---|---|---|
| $J_{AB}$ | 11,6 | 12,0 | 12,8 | 12,3 |
| $\nu_o\delta$ | 25,0 | 35,3 | 41,0 | 38,5 |
| $\nu_o\delta/J$ | 2,2 | 3,0 | 3,2 | 3,1 |

*in Hz

Ein Vergleich mit den entsprechenden Eisenverbindungen [20b] zeigt ein geringfügiges Absinken der Kopplungskonstanten $J_{AB}$ (ca. 12,5 Hz gegenüber 13 Hz), jedoch ein Ansteigen der relativen chemischen Verschiebungen bis auf 41 Hz bei XIIIc (gegenüber 33,8 Hz in $[(EtC)_2(BBr)_2S]Fe(CO)_3$). Damit nähert sich dieser Wert bereits dem höchsten bei Thiadiborolen-Komplexen gefundenen von 52 Hz in XVIII [20a].




XVIII

3.1.1.2. $^{11}$B-NMR-Spektren

Die $^{11}$B-chemischen Verschiebungen der $\eta$-Liganden zeigen im Vergleich zu den entsprechenden Eisenkomplexen reduzierte Bindungsbeziehungen an. Dies geht aus den $\Delta\delta(^{11}B)$-Werten hervor, die als ein Maß für die $\pi$-Wechselwirkungen zwischen Metall und Ligand gewertet werden können [26]. Im Gegensatz dazu wird bei den Brückenliganden eine verstärkte Abschirmung gefunden, hervorgerufen durch die Wechselwirkung mit zwei Metallatomen. Besonders auffällig ist dabei die Verschiebung des Iodderivats XIIIa mit -1,2 ppm, dem höchsten bislang bei Uebergangsmetallkomplexen mit cyclischen, Bor enthaltenden Liganden gefundenen Wert [27]. Diese extreme Hochfeldverschiebung ist neben der ohnehin zu beobachtenden stärkeren Abschirmung durch die Komplexierung sicherlich dem Nachbargruppeneffekt des Iods zuzuschreiben, der auch in anderen Fällen selbst die Abnahme von $\pi$-Bindungsbeziehungen anderer an das Bor gebundener Substituenten überkompensiert [26].

Tab. 3 gibt eine Uebersicht über die $^{11}$B-chemischen Verschiebungen der Brückenliganden in den bereits beschriebenen Thiadiborolen-Zweikernkomplexen. Aus ihnen ist zu ersehen, daß der Komplex XIIId hinsichtlich seiner Bindungsbeziehungen zwischen zentralem Ring und den beiden Uebergangsmetallkomplex-Fragmenten zwischen den Komplexen XI und XII einzuordnen ist. Gleichzeitig ermöglicht sie einen Vergleich der Elektronendonatoreigenschaften dieser Fragmente, die in der Reihe $CpFe > [(EtC)_2(BMe)_2S]Co >> Mn(CO)_3$ abnehmen.

Tab. 3: $^{11}B$-chemische Verschiebungen der μ-Liganden in Zweikernkomplexen des 3,4-Diethyl-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborolens

| Komplex | $\delta\ ^{11}B$ a) |
|---|---|
| $(CO)_3Mn[(EtC)_2(BMe)_2S]Mn(CO)_3$, X b) | 22,5 |
| $(CO)_3Mn[(EtC)_2(BMe)_2S]FeCp$, XII c) | 18,0 |
| $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId b) | 14,9 |
| $CpFe[(EtC)_2(BMe)_2S]FeCp$, XI c) | 12,0 |

a) relat. ext. $BF_3 \cdot OEt_2$

b) in $CDCl_3$

c) in $CS_2$

3.1.1.3. Massenspektren

Das Massenspektrum von $[(EtC)_2(BI)_2S]_3Co_2$, XIIIa, konnte infolge der großen Masse des Moleküls sowie seiner außerordentlichen Empfindlichkeit nicht aufgenommen werden.

Die Spektren der Verbindungen $[(EtC)_2(BX)_2S]_3Co_2$ (X = Br, Cl, Me), XIIIb-d, zeigen, daß der Zerfall dieser Komplexe in etwa dem gleichen Schema folgt. Ausgehend vom Molpeak, der im Falle von XIIIb nicht beobachtet wird, werden die Tripeldecker suk-

zessive abgebaut: zunächst ein Thiadiborolenring, dann ein Metallatom, ein weiterer Ligand und das zweite Metallatom. Der Zerfall des verbleibenden Liganden erfolgt nach dem ihm eigenen Schema [20a,b].

Neben den in Tab. 4 aufgeführten Fragmenten treten vor allem bei den beiden halogensubstituierten Komplexen Bruchstücke auf, die durch Halogen- bzw. Alkylgruppenabspaltung entstehen, deren Verlauf jedoch nicht durch ein einheitliches Schema gekennzeichnet ist.

Es läßt sich ferner beobachten, daß die Molekülfragmente der Komplexe XIIIb und c in wesentlich höherer Intensität auftreten als im methylsubstituierten Komplex XIIId. Dies kann als ein Indiz für die stärkeren Bindungsbeziehungen innerhalb der Komplexe mit den Lewis-acideren Liganden gewertet werden, wie bereits aus den $^{11}$B-NMR-Spektren abgeleitet wurde.

Tab. 4: Hauptfragmente des Zerfalls der Komplexe XIIIb-d im Massenspektrometer (rel. Intens. in Klammern)

| $[(EtC)_2(BX)_2S]_3Co_2$ | XIIIb, X=Br | XIIIc, X=Cl | XIIId, X=$CH_3$ |
|---|---|---|---|
| Fragment | | | |
| $M^+$ | nicht beob. | 738 (8) | 615 (100) |
| $M^+$ - L | 710 (73) | 532 (56) | 450 (69) |
| $M^+$ - L,- Co | 651 (14) | 473 (16) | 391 (3) |
| L · Co | 355 (26) | 265 (22) | 225 (2) |
| L | 296 (27) | 206 (47) | 166 (1) |
| $(EtC)_2BX$ | 172 (40) | 128 (96) | 108 (13) |

3.1.1.4. Struktur von $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId [28)]

Die Hexamethylverbindung des μ-Thiadiborolen-bis(η-thiadiborolenkobalts) kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit 4 Molekülen in der Elementarzelle.

Aus den Messungen ergeben sich folgende Strukturinformationen:

1. Das Molekül existiert in Form zweier Enantiomere, die sich in den Positionen der Schwefelatome zueinander unterscheiden. Dies kommt dadurch zustande, daß die Ringe, ähnlich dem $[(EtC)_2(BMe)_2S]_2Ni$, um jeweils etwa 90° gegeneinander verdreht sind [20c)].

2. Der Metall-Metall-Abstand beträgt 3,296(1) Å und liegt damit zwischen dem kurzen Abstand im $CpFe[(EtC)_2(BMe)_2S]FeCp$ [3,236(1) Å] und dem $(CO)_3Mn[(EtC)_2(BMe)_2S]Mn(CO)_3$ [3,506(1)Å]. Der Abstand zwischen dem Kobalt und dem zentralen Ring ist geringfügig kleiner als zwischen dem Metall und den terminalen Liganden.

3. Die Thiadiborolenringe sind eben, ihre Geometrie entspricht früheren Befunden [14,20c)]. Die Bindungslängen der Ringatome reflektieren jedoch die unterschiedliche Koordination des zentralen und der terminalen Liganden: so ist der B-S-Abstand im Brückenliganden mit 1,894 Å aufgeweitet gegenüber dem Abstand von 1.862 Å im terminalen Ring, eine Folge der Vierfachkoordination des Schwefels. Ebenso verhält es sich mit der C=C- Doppelbindung: die der terminalen Liganden ist mit 1,425 Å, die auch im $[(EtC)_2(BMe)_2S]_2Ni$ [20c)] beobachtet wird, kürzer als die des Brückenliganden mit 1,458 Å.

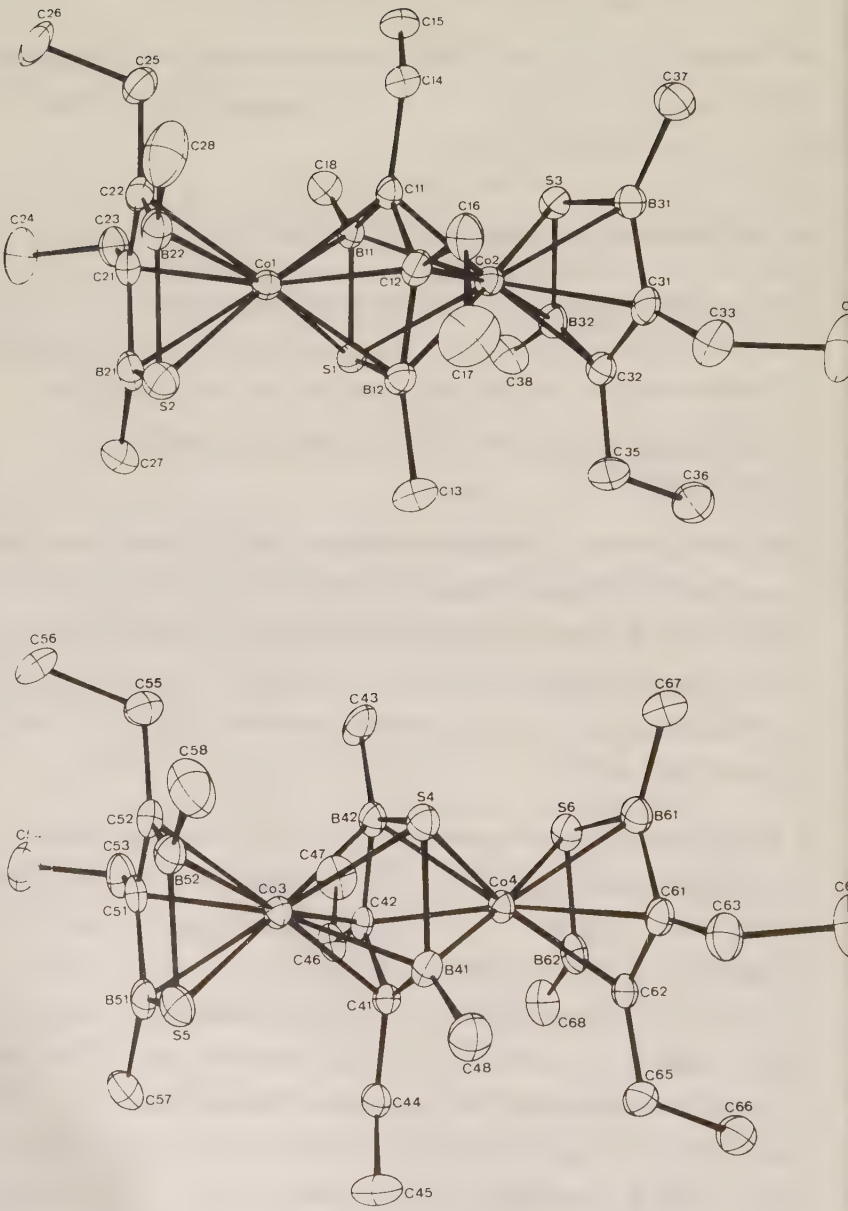



Abb. 7: Struktur des $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId

Tab. 5 : Bindungsabstände im $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId [in Å]

Molekül 1

| | |
|---|---|
| Co1 - Mitte des S2 Rings | 1.671 |
| Co1 - Mitte des S1 Rings | 1.658 |
| Co2 - Mitte des S1 Rings | 1.639 |
| Co2 - Mitte des S3 Rings | 1.699 |
| Co1 - Co2 | 3.296(1) |
| B11 - C11 | 1.566(9) |
| B11 - C18 | 1.612(8) |
| B12 - C12 | 1.581(9) |
| B12 - C13 | 1.581(9) |
| B21 - C21 | 1.520(9) |
| B21 - C27 | 1.576(11) |
| B22 - C22 | 1.513(9) |
| B22 - C28 | 1.584(10) |
| B31 - C37 | 1.567(9) |
| B31 - C31 | 1.514(9) |
| B32 - C32 | 1.527(9) |
| B32 - C38 | 1.578(10) |
| C31 - C32 | 1,426 |
| C21 - C22 | 1,425 |
| C11 - C12 | 1,458 |
| B31 - S3 | 1,872(7) |
| B32 - S3 | 1,860(7) |
| B21 - S2 | 1,862(7) |
| B22 - S2 | 1,869(7) |
| B11 - S1 | 1,880(7) |
| B12 - S1 | 1,894(7) |

Molekül 2

| | |
|---|---|
| Co3 - Mitte des S5 Rings | 1.684 |
| Co3 - Mitte des S4 Rings | 1.651 |
| Co4 - Mitte des S4 Rings | 1.644 |
| Co4 - Mitte des S6 Rings | 1.691 |
| Co3 - Co4 | 3.294(1) |
| B42 - C43 | 1.563(9) |
| B42 - C42 | 1.603(9) |

| | |
|---|---|
| B41 - C48 | 1.578(9) |
| B41 - C41 | 1.575(9) |
| B61 - C67 | 1.556(10) |
| B61 - C61 | 1.524(9) |
| B62 - C62 | 1.533(9) |
| B62 - C68 | 1.567(11) |
| B52 - C58 | 1.558(10) |
| B52 - C52 | 1.518(9) |
| B51 - C57 | 1.587(10) |
| B51 - C51 | 1.524(9) |

Kristalldaten des $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId

a = 13.193(2) Å  α = 77.300(7)°

b = 14.814(2) Å  β = 77.878(6)°

c = 16.972(1) Å  γ = 89,910(1)°

Raumgruppe P $\bar{1}$  Z = 4

$d_{ber.}$ = 1,294 g $cm^{-3}$

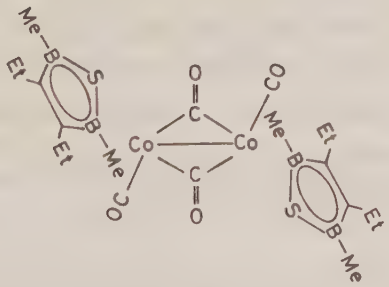
$\mu$ (Mo $K_\alpha$) = 12.515 $cm^{-1}$

R = 0.0443  $R_w$ = 0.0545

11024 Reflexe gemessen, davon 4463 als unbeobachtet klassifiziert ($I \leq 2\sigma(I)$)

### 3.1.2. Darstellung [25] und Eigenschaften von Bis-(thiadiborolen-dicarbonylkobalt)

Läßt man $(EtC)_2(BX)_2S$ (X = I, Br, Cl, Me) bei Raumtemperatur mit Dikobalt-oktacarbonyl reagieren, so erhält man zunächst blaue Lösungen, deren Farbe beim Einengen nach Rot umschlägt; im Falle von X = Me wurde daraus der Komplex XIX isoliert [25] und charaktierisiert. Auf den Nachweis und die Isolierung der entsprechenden halogensubstituierten Derivate wurde verzichtet, da einerseits die Entstehung von Nebenprodukten eine korrekte Zuordnung der Carbonylschwingungen im IR nicht einwandfrei möglich machte, andererseits die Substanzen extrem empfindlich gegen Feuchtigkeit und Luftsauerstoff sind. Daher wurde nur XIX als Modellsubstanz dieser Verbindungsklasse näher untersucht.



XIX

XIX kristallisiert aus Petrolether 40/60 in Form schwarzer Stäbchen, die im durchscheinenden Licht rot erscheinen. Seine Lösungen sind tief rot gefärbt und sehr luftempfindlich, in kristalliner Form ist XIX einige Zeit an Luft stabil. Die Substanz schmilzt bei 143 - 145° unter Zersetzung. Im FD-Massenspektrum tritt der Molpeak $M^+$ = 562 auf. Der Abbau erfolgt

zunächst über den Verlust zweier Carbonylgruppen. Dann tritt jedoch als Peak höchster Intensität $M^+/2$ = 281 auf, ein Indiz für die geringe Stabilität der Metall-Metall-Bindung, weshalb bei der Elektronenstoßionisation nur dieses Fragment als das Ion höchster Masse gefunden wird. Es folgt der weitere Abbau dieses Bruchstücks durch Abgabe der Carbonylgruppen und des Metallatoms zum freien Liganden ($M^+$ = 166), der auf dem bekannten Wege fragmentiert.

IR-Spektren

Das IR-Spektrum der Festsubstanz (Nujolverreibung) zeigt je eine Bande im Bereich terminaler und Brückencarbonylschwingungen bei 2025 (vs) und 1840 (vs) $cm^{-1}$ ( schwache Banden bei 1972 und 1811 $cm^{-1}$ dürften $^{13}CO$-Schwingungen zuzuschreiben sein). Aus der Zahl der Banden kann gefolgert werden, daß sich die terminalen Carbonylgruppen in trans-Stellung zueinander befinden. Dies erfordert eine zentrosymmetrische Struktur des Komplexes, wie sie auch bei analogen Verbindungen mit Dienliganden [29] sowie beim Azadiborolenkomplex [30] beobachtet wird.

Ein völlig anderes Bild zeigt das Spektrum der gelösten Substanz: hier werden vier Banden, bei 2028 (vs), 1891 (m), 1852 (m), 1838 (s) $cm^{-1}$ beobachtet; durch wiederholte Aufnahme des Spektrums nach Luftzutritt konnten Banden bei 2075, 2061, 2050 (sh), 2039 (sh), 2011 (sh), 1997 (sh) $cm^{-1}$ Zersetzungsprodukten zugeschrieben werden. Die schwache Absorption bei 1976 $cm^{-1}$ dürfte einer $^{13}CO$-Schwingung zuzuordnen sein.

Abb. 8. IR-Spektrum des $[((EtC)_2(BMe)_2S)Co(CO)_2]_2$, XIX, im Bereich der Carbonylabsorption (in n-Hexan)

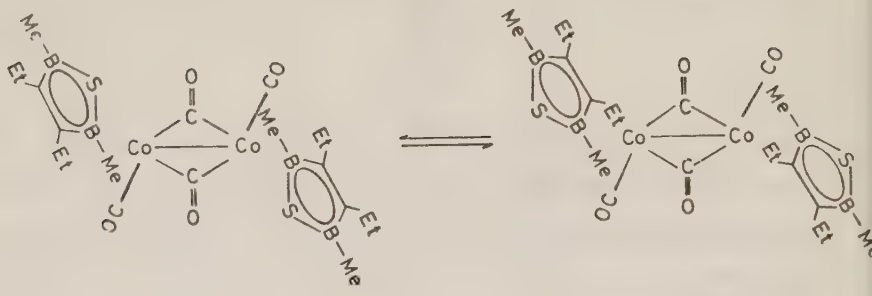
Aufgrund der Intensitätsverhältnisse sowie der Beobachtung, daß die Schwingung einer terminalen Carbonylgruppe sehr stark zu niedrigen Wellenzahlen verschoben ist, wird eine cis-Anordnung der CO-Gruppen für wenig wahrscheinlich gehalten.

Es bietet sich daher an, das beobachtete Spektrum mit dem Vorliegen zweier trans-Produkte zu erklären, bei denen die Schwefelatome der Liganden unterschiedliche Positionen zu den Carbonylgruppen einnehmen (Abb. 9). Durch elektronische Wechselwirkungen zwischen den CO-Gruppen und den Schwefelatomen der Thiadiborolen-Liganden könnte das Absinken der entsprechenden CO-Frequenz

erklärt werden. Daraus ergibt sich die Zuordnung der Banden in folgender Weise (in $cm^{-1}$):

| | | | |
|---|---|---|---|
| XIXa: | 2028 (vs) | XIXb: | 1891 (m) |
| | 1838 (s) | | 1852 (m) |

Abb. 9



XIXa XIXb

Eine Wechselwirkung zwischen der Carbonylgruppe und einem Boratom, wie für 2-Diethylboryl-5-methylthiophen-chrompentacarbonyl postuliert [31], wird aufgrund der $^1$H-NMR-spektroskopischen Ergebnisse für wenig wahrscheinlich gehalten.

Eine Röntgenstrukturanalyse wäre für die Klärung dieser Frage nützlich. Es gelang jedoch bisher nicht, Kristalle ausreichender Qualität zu züchten.

NMR-Spektren

Das $^1$H-NMR-Spektrum zeigt Signale bei $\delta$ = 1.96 (Q), 1,08 (T) und 0,86 ppm, die den Ethylgruppen und den Bor-Methylgruppen zuzuordnen sind. Wie im entsprechenden Azadiborolenkomplex [30]

tritt auch hier statt des erwarteten Multipletts für die Methylenprotonen nur ein Quartett auf, vermutlich sind die chemischen Verschiebungen der beiden Protonenpaare zufällig identisch.

Im $^{11}$B-Spektrum tritt ein Signal bei $\delta$ = 33,2 ppm auf. Da bei Zweikern-Kobaltkomplexen cis- und trans- Isomere beobachtet werden [29] und der analoge Azadiborolenkomplex [30] dynamisches Verhalten zeigt, wurden temperaturabhängige NMR-Spektren des $[((EtC)_2(BMe)_2S)Co(CO)_2]_2$, XIX, im Bereich - 70° bis + 60° aufgenommen. Im $^1$H-NMR-Spektrum ($d_8$-Toluol) treten die Signale der Verbindung verbreitert auf. Bei Abkühlung auf 0° werden sie scharf, bis - 20° wird dann keine weitere Veränderung beobachtet. Bei weiterem Abkühlen tritt wieder Signalverbreiterung infolge verringerter Spektrenauflösung auf. Das Erscheinen neuer Signale wird bis - 70° nicht beobachtet. Auch die $^{11}$B-Resonanz erfährt beim Abkühlen nur eine Verbreiterung.

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit dem aus den IR-Spektren abgeleiteten trans-Strukturvorschlag (XIXa u. b), da in beiden Molekülen jeweils die Bor-Methyl- und die Ethylgruppen äquivalent sind, während sie im analogen Azadiborolenkomplex [30] infolge des Anisotropieeffekts der terminalen Carbonylgruppe unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen.

### 3.1.3. Reaktionen des μ-Thiadiborolen-bis(η-thiadiborolenkobalt), XIIId

Reaktionen von Tripeldecker-Komplexen sind bisher wenig erforscht; dies dürfte mit den geringen Ausbeuten bei ihrer Darstellung

zu erklären sein. Bei den in der Literatur beschriebenen Umsetzungen handelt es sich um den von H. Werner dargestellten $Cp_3Ni_2^+$-Komplex I, dessen Reaktionen mit Lewis-Basen [1,32,33] zum Abbau des Zweikernkomplexes führen. Redoxuntersuchungen an Tripeldeckerverbindungen des 2,3,4,5-Tetraethyl-1-methyl-2,5-diborolens sind von J. Edwin [34] durchgeführt worden. Abbau- und Oxidationsversuche am μ-Thiadiborolen-bis(η-thiadiborolenkobalt) XIIId sollten Informationen über die Reaktivität dieser Verbindung ergeben.

### 3.1.3.1. Darstellung und Eigenschaften des η-Thiadiborolenkobalt-μ-thiadiborolen-dicarbonylkobalts

Für den gezielten stufenweisen Abbau des Komplexes $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId, müssen Reaktionspartner gefunden werden, die einerseits das Restmolekül stabilisieren, zum anderen aber auch durch Reaktion mit dem abgetrennten Bruchstück ein stabiles Produkt bilden. Als ein solcher Partner bietet sich das Tetracarbonylnickel an, das durch Ligandenübertragung einen oder beide terminale Thiadiborolenringe übernehmen und zum Thiadiborolendicarbonylnickel bzw. Bis(thiadiborolen)-nickel [20a,c] reagieren könnte. Die Carbonylgruppen sollten das entstehende Fragment zum Komplex $(CO)_2Co[(EtC)_2(BMe)_2S]Co(CO)_2$, XV, stabilisieren, dessen spektroskopische Daten in Beziehung zum isoelektronischen $(CO)_3Mn[(EtC)_2(BMe)_2S]Mn(CO)_3$, X, zu setzen wären. Ligandenübertragungen dieser Art sind bei einkernigen Sandwichkomplexen bereits beschrieben worden [35].

Die Umsetzung mit überschüssigem Tetracarbonylnickel in siedendem n-Hexan führt zum Ligandenaustausch. Als Produkte werden die

theoretisch zu erwartende Menge Thiadiborolen-dicarbonyl-nickel und in guter Ausbeute $[(EtC)_2(BMe)_2S]Co[(EtC)_2(BMe)_2S]Co(CO)_2]$, XIV, nicht aber $(CO)_2Co[(EtC)_2(BMe)_2S]Co(CO)_2$, XV, isoliert. XIV kristallisiert aus Petrolether in großen schwarzen Kristallen, die in dünnen Schichten in der Durchsicht rot erscheinen. Der Komplex löst sich gut in organischen Lösungsmitteln, Ether, THF und halogenierten Kohlenwasserstoffen. Seine Lösungen sind schwarzgelb und luftempfindlich, die Kristalle sind jedoch an Luft stabil. Der Schmelzpunkt liegt mit 145 - 147° (Zers.) niedriger als bei der Ausgangsverbindung.

Im Massenspektrum findet sich der Molpeak bei $M^+$ = 506 mit der erwarteten Isotopenverteilung. Der Zerfall ist gekennzeichnet durch die Abspaltung zweier Carbonylgruppen (m/e = 478 bzw. 450). Die dann folgende Fragmentierung ist derjenigen von XIIId vergleichbar: sukzessiver Abbau durch Verlust eines Metallatoms (m/e = 391), eines Liganden (m/e = 225), sodann tritt der freie Ligand (m/e = 166) auf, der nach dem bekannten Schema fragmentiert.

Die NMR-Daten sind in Tab. 6 zusammen mit denen von $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId, als Vergleich angegeben.

Tab. 6: NMR-Daten der Verbindung XIV (in $CDCl_3$)

| | $-CH_2-$ | | $C-CH_3$ | | $B-CH_3$ | | $^{11}B$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| XIV | 2,67 | 1,97 | 1,12 | 0,95 | 0,85 | 0,59 | 13,1 | 33,8 |
| XIIId | 2,80 | 1,96 | 1,29 | 0,93 | 0,75 | 0,69 | 14,9 | 30,8 |

Die Zuordnung der C-Methyl- und der B-Methylsignale zu den je-

weiligen Liganden in XIV erfolgt durch Vergleich mit XIIId und unter Hinzuziehung der $^{11}$B-Daten.

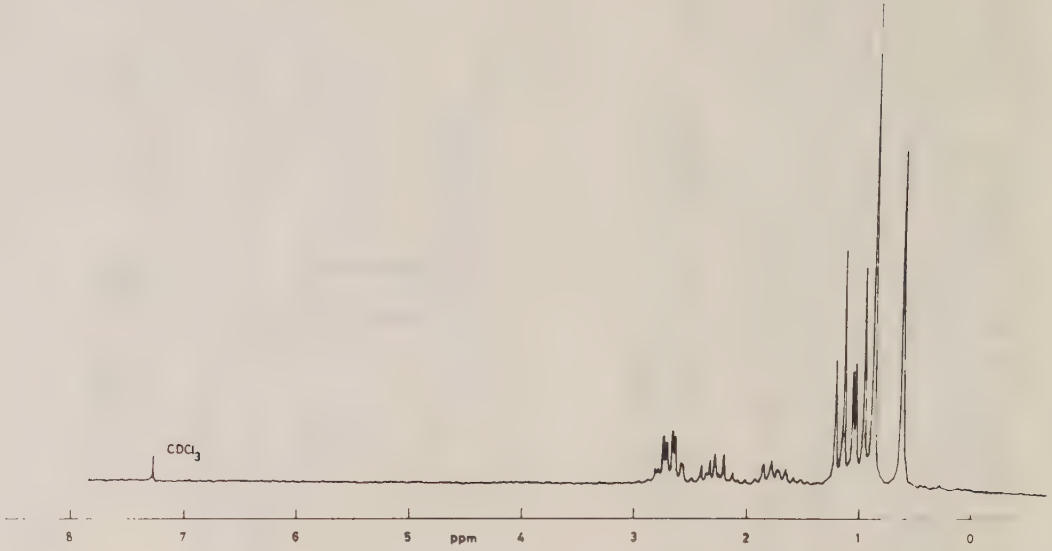
Aus letzteren ergibt sich, daß das B-Methylsignal bei tieferem Feld dem inneren Ring zuzuordnen ist. Die Gegenüberstellung zeigt, daß sich die Verschiebungen der Ethylgruppen des bzw. der äußeren Ringe nicht unterscheiden. Deutlicher ist der Unterschied jedoch bei den B-Methylgruppen zu beobachten, die sehr viel direkter von der Elektronendichte am Bor beeinflußt sind; so ist das Signal des äußeren Rings um 0,1 ppm gegenüber XIIId zu hohem Feld verschoben, die des inneren Rings um 0,1 ppm zu tiefem Feld.

Ebenso deutlich wirkt sich die Substitution eines Rings in $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId, auf die Verschiebungen der Ethylprotonen des mittleren Rings aus, die um 0,13 bzw. 0,17 ppm zu hohem Feld verschoben sind. Diese erhöhte Abschirmung wird durch die Carbonylgruppen bewirkt. Letztere bewirken weiterhin, daß die Methylenprotonen des Brückenliganden nicht mehr äquivalent sind; ihr Signal erscheint daher als ein Multiplett, das jedoch nicht in zwei Signalgruppen separiert ist.

Die Methylengruppen des terminalen Rings zeigen hingegen das gewohnte Aufspaltungsmuster des $ABX_3$-Systems mit $J_{AB}$ = 12,8 Hz und $J_{AX} = J_{BX}$ = 7,5 Hz. Aus der Berechnung der relativen chemischen Verschiebung zu $\nu_o\delta$ = 51,8 Hz resultiert ein Verhältnis $J/\nu_o\delta$ = 1:4. Diese Werte stimmen überein mit dem für $CpCo[(EtC)_2(BMe)_2S]$, XVIII [20a].

Die $^{11}$B-Daten zeigen, daß der äußere Ring durch die Aenderung

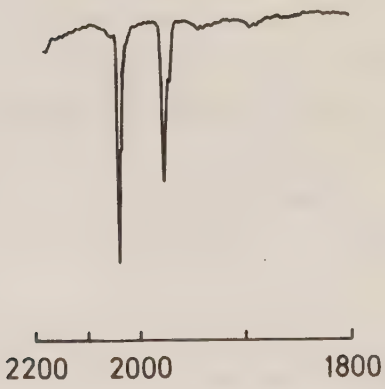
Abb. 10. $^{1}$H-NMR-Spektrum des $[(EtC)_2(BMe)_2S]Co[(EtC)_2(BMe)_2S]Co(CO)_2$, XIV



der Komplexzusammensetzung elektronisch entschirmt wird, während der zentrale Ring eine leichte Abschirmung erfährt.

Das IR-Spektrum von XIV im Bereich der Carbonylschwingungen zeigt Abb.10. Es treten zwei Banden bei 2035 und 1974 $cm^{-1}$ auf. Der Vergleich mit $CpCo(CO)_2$, dessen CO-Frequenzen bei 2036 und 1974 $cm^{-1}$ liegen [36], zeigt, daß die elektronischen Einflüsse des Bis(thiadiborolen)kobaltfragments in etwa denen des Cyclopentadienylrings entsprechen.

Abb.11: IR-Spektrum von XIV im Bereich der Carbonylabsorption (in n-Hexan)

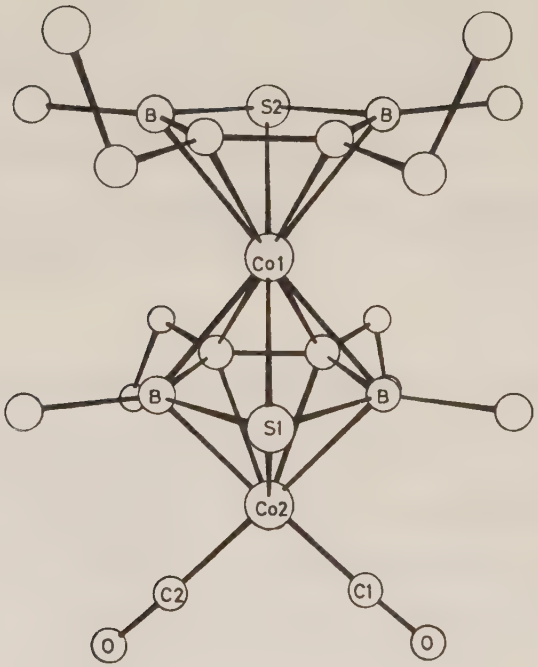


Struktur des $(CO)_2Co[(EtC)_2(BMe)_2S]Co[(EtC)_2(BMe)_2S]$

Die Strukturdaten des Zweikernkomplexes XIV zeigen für das $[(EtC)_2(BMe)_2S]_2Co$-Fragment nur geringe Abweichungen im Vergleich zu $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$. Die aufgrund von EH-Rechnungen [37] für $[(EtC)_2(BMe)_2S]_2Ni(CO)_2$ postulierte Konformation wird auch für das $Co(CO)_2$ Fragment beobachtet. Die Ebene $C_1$-$Co_2$-$C_2$ steht senkrecht auf der Ebene $Co_2S_1Co_1$ (s. Abb. 12). Ueberraschend ist jedoch die Anordnung der Ringliganden zueinander: die Donatorgruppen stehen in trans-Position und nicht - wie im $[(EtC)_2(BMe)_2S]_2Ni$ [20c] oder $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$ - um 90° verdreht zueinander.

Dieser Befund wird auf die Erhöhung der Elektronendichte im Brückenliganden zurückgeführt, dessen Boratome durch den Ligandenaustausch eine erhöhte Abschirmung erfahren. Denn eine größere Elektronendichte wie etwa im $[(EtC)_2(BMe)_2S]_2Co^-$, XXII, (s.u.) und $[(EtC)_2(BMe)_2S]_2Fe]^{2-}$ im Tetradecker-Komplex $[(CO)_3Mn((EtC)_2(BMe)_2S)]_2Fe$ scheint eine aufgrund der $^1$H-NMR-Daten postulierte trans-Anordnung der Donatorgruppen zu begünstigen. Demgemäß kann XIV als die Kombination eines $[(EtC)_2(BMe)_2S]_2Co$- mit einem $(CO)_2Co$-Fragment aufgefaßt werden.

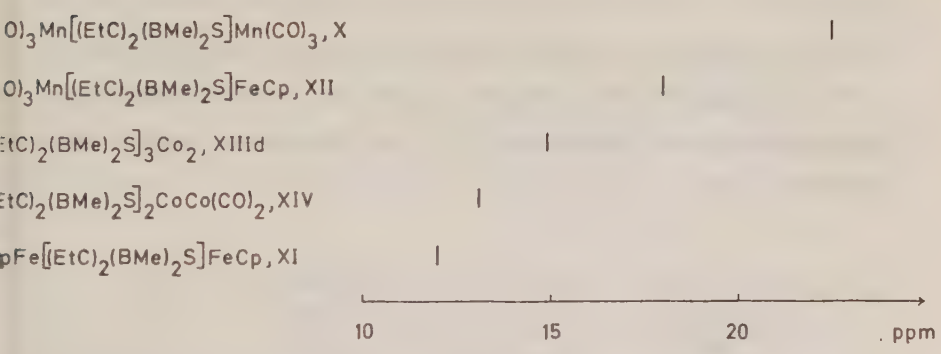
Abb. 12: Struktur des $(CO)_2Co[(EtC)_2(BMe)_2S]Co[(EtC)_2(BMe)_2S]$, XIV



3.1.3.2. Versuche zur Darstellung von μ-Thiadiborolen-bis(dicarbonylkobalt)

Versuche, einen weiteren Thiadiborolenring durch Ligandenübertragung zu entfernen, schlugen fehl. Bereits längeres Erhitzen von XIIId mit Nickeltetracarbonyl in Toluol führt zur drastischen Ausbeuteverminderung an XIV unter entsprechender Zunahme der Ausbeute an Thiadiborolen-dicarbonyl-nickel; bei noch höheren Temperaturen wird XIIId vollständig abgebaut.

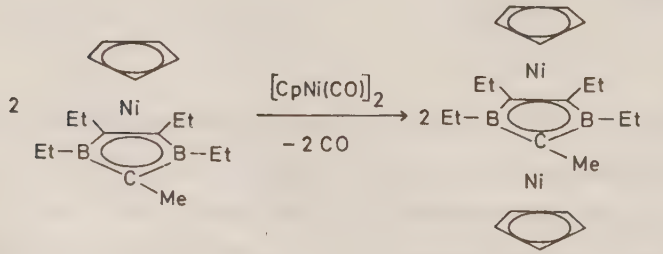
Abb.13: $^{11}$B-chemische Verschiebungen des Brückenliganden in Abhängigkeit von den Uebergangsmetallkomplex-Fragmenten




Wahrscheinlich führt der Ersatz des zweiten terminalen Thiadiborolen-Liganden durch Carbonylgruppen zu einer Ueberbeanspruchung der Akzeptorfähigkeit des zentralen Rings. Wie in Abb.13 gezeigt, hat der Ersatz eines Thiadiborolenrings durch CO eine Hochfeldverschiebung des Borsignals des μ-Liganden um ca. 2 ppm zur Folge. Eine weitere Veränderung in dieser Richtung könnte daher den Komplex destabilisieren, weil die Akzeptorkapazität nicht mehr für die Uebernahme weiterer Elektronendichte ausreicht.

### 3.1.3.3. Versuche zur Darstellung von $\eta$-Thiadiborolenkobalt-$\mu$-thiadiborolen-$\eta$-cyclopentadienyleisen

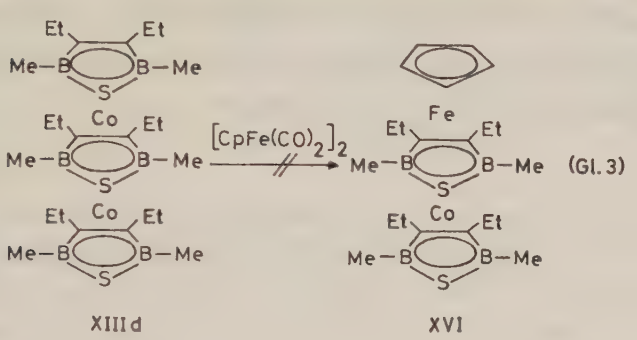
Im Rahmen der Untersuchung zur Reaktivität von $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$ sollte dieser Komplex mit $[CpFe(CO)_2]_2$ und $Mn_2(CO)_{10}$ umgesetzt werden, zum einen, um die Reihe der bekannten Thiadiborolen-Zweikernkomplexe durch die beiden valenz-isoelektronischen Komplexe XVI und XVII zu ergänzen, zum anderen böte sich insbesondere XVI analog zu XII als ein Ausgangsmolekül für die Synthese eines Tetradeckers [15] an. Reaktionen dieser Art sollten möglich sein, da sich gezeigt hat, daß Metallkomplexe mit Lewis-aciden Liganden noch günstige Akzeptoreigenschaften aufweisen. Beispiele hierfür liefern "Aufstockungsreaktionen" solcher Verbindungen mit Lewis-basischen Uebergangsmetallkomplex-Fragmenten [38], von denen eines in Gl. 2 dargestellt ist.




(Gl. 2)

Ebenso sollten Metallkomplex-Fragmente in Tripeldeckerkomplexen durch solche ersetzt werden können, die eine bessere Wechselwirkung zulassen.

Die Umsetzung von XIIId mit $[CpFe(CO)_2]_2$ bei 170° gemäß Gl. 3 verläuft jedoch nicht im gewünschten Sinne.




XIIId XVI

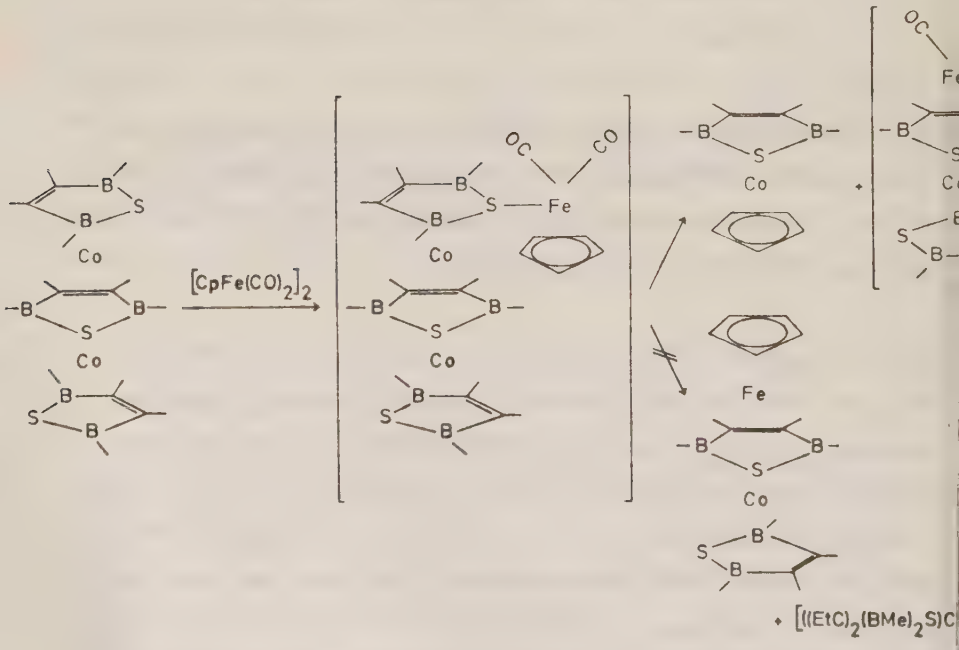
Bei der Aufarbeitung werden neben Ferrocen und unumgesetzten Ausgangsprodukten geringe Mengen von $CpCo[(EtC)_2(BMe)_2S]$, XVIII, gefunden. Es gibt aber keinen Hinweis auf die Entstehung von $CpFe[(EtC)_2(BMe)_2S]Co[(EtC)_2(BMe)_2S]$, XVI.

Dieses Ergebnis läßt sich wie folgt deuten: primär könnte der Angriff eines monomeren $CpFe(CO)_2$ an dem Schwefelatom eines terminalen Liganden unter Ausbildung einer Zwischenstufe erfolgen. Diese reagiert nun nicht wie gewünscht zum $CpFe[(EtC)_2(BMe)_2S]Co[(EtC)_2(BMe)_2S]$, XVI, und $[((EtC)_2(BMe)_2S)Co(CO)_2]_2$, XIX, ab, sondern der Cyclopentadienylring wird vom Eisen auf das Kobalt übertragen. Dadurch entstünde das Sandwich-Anion $[((EtC)_2(BMe)_2S)_2Co]^-$, das mit dem verbleibenden $[Fe(CO)_2]^+$-Fragment einen zum $[(EtC)_2(BMe)_2S]Co[(EtC)_2(BMe)_2S]Co(CO)_2$, XIV, analogen Eisenkomplex ergeben könnte. Da dieser nur 29 Valenzelektronen besitzt, sollte er eine hohe Reaktivität auf-

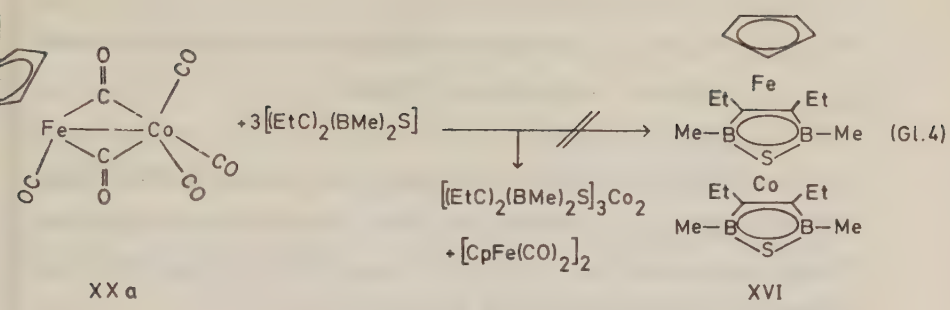
weisen, die seine Isolierung auf dem bei der Aufarbeitung d
Produkte eingeschlagenen Weg verhindert.

Der Angriff eines freien Cyclopentadienyl-Liganden an einem
Kobaltatom erscheint aufgrund experimenteller Befunde ander
Arbeitsgruppen [39] als wenig wahrscheinlich.

Abb. 14: Vorschlag eines Mechanismus der Umsetzung von
$[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId, mit $[CpFe(CO)_2]_2$



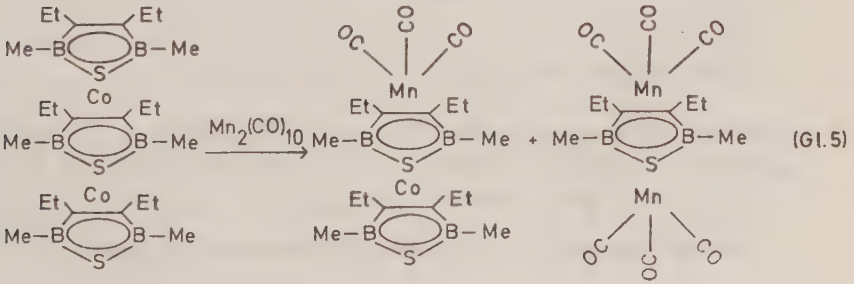

Um auf anderem Wege zu dem gesuchten Komplex zu gelangen, w
das gemischte Metallcarbonyl XXa mit Thiadiborolen gemäß Gl
umgesetzt.




XX a

XVI

Es entsteht jedoch nicht der erwartete, sondern der bereits bekannte Komplex $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId. Als Zwischenprodukt dürfte zwar der Komplex $CpFe(CO)_4Co[(EtC)_2(BMe)_2S]$, XXb, entstehen, der nicht isoliert wurde. Dieser könnte sich jedoch infolge der hohen Symmetrisierungstendenz solcher Verbindungen [40] zu XIX und $[CpFe(CO)_2]_2$ umlagern, wobei XIX mit noch vorhandenem Thiadiborolen schneller reagiert als das $[CpFe(CO)_2]_2$, so daß letzteres und XIIId isoliert werden können. Damit wurde die Synthese von XVI zunächst nicht weiter verfolgt, sondern die Umsetzung von XIIId mit $Mn_2(CO)_{10}$ untersucht, wobei ein Reaktionsverlauf gemäß Gl. 5 zu erwarten war.



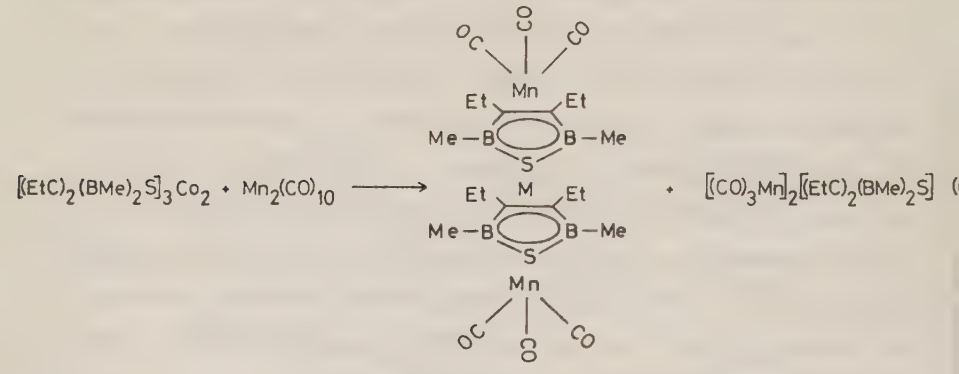

XIIId

XVII

X

3.1.3.4. Darstellung des Tetradeckerkomplexes Bis(tricarbonyl-mangan-μ-thiadiborolen)kobalt

Erhitzt man XIIId mit überschüssigem $Mn_2(CO)_{10}$ in Mesitylen bei 160 - 170°, so isoliert man nach der Aufarbeitung neben X nicht den erwarteten Komplex XVII, sondern den paramagnetischen Tetradecker XXIb (M = Co) (Gl. 6).




XXI

Eigenschaften von XXIb

XXIb löst sich in polaren und unpolaren organischen Lösungsmitteln mit grüner Farbe. Lösungen sowie Kristalle sind wenig luftempfindlich. Bei der Schmelzpunktbestimmung wird ab 180°

Sublimation, bei 255-258° Zersetzung beobachtet; seine thermische Stabilität ist demnach größer als die von C. Böhle [15] dargestellte isostrukturelle, aber um ein Elektron ärmere Verbindung XXIa (M= Fe). Der Versuch, XXIb durch Oxydation mit $AgBF_4$ in das zu XXIa isoelektronische Kation zu überführen, mißlang, da vollständige Zerstörung von XXIb eintrat.
Das Massenspektrum von XXIb zeigt ein dem Tetradecker XXIa ähnliches Fragmentierungsschema. Neben dem Molpeak $M^+$ = 669 treten als intensitätsstärkste Fragmente die um drei bzw. sechs Carbonylgruppen ärmeren Molekülionen auf (m/e = 585 bzw. 501), gefolgt von der Abtrennung eines Manganatoms (m/e = 446). Weitere Bruchstücke erscheinen nur in sehr kleinen Intensitäten (< 5 %), wie üblich jedoch relativ stark die Massen 108 ($Et_2C_2BMe^+$) und 79 ($EtC_2BMe^+$).

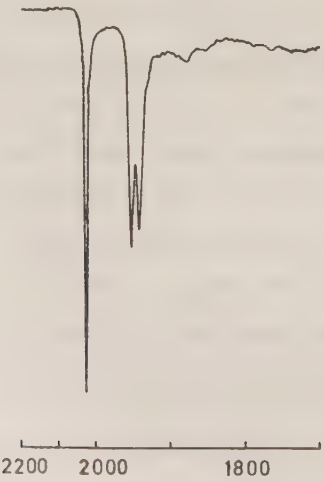
Das IR-Spektrum sollte infolge des um ein Elektron reicheren Moleküls eine Verschiebung insbesondere der $A_1$-Schwingung der Carbonylliganden zu niedrigeren Wellenzahlen erwarten lassen, da diese Schwingung in besonderem Maße auf die elektronischen Wechselwirkungen zwischen Ligand und Metallatom anspricht [41-44]. Da das zusätzliche Elektron jedoch durch eine zusätzliche Kernladung kompensiert wird, sollte dieser Effekt nicht sehr groß sein. Tab. 7 zeigt in Uebereinstimmung damit nur eine Veränderung, die im Bereich der Meßgenauigkeit liegt und aus der allenfalls die Tendenz einer Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen bei Erhöhung der Kernladung des Zentralmetalls abgelesen werden kann.

Tab. 7: IR-Daten der Verbindungen XXIa und XXIb (in $C_2Cl_4$) im Bereich der Carbonylabsorption

| | | | |
|---|---|---|---|
| $[(CO)_3Mn((EtC)_2(BMe)_2S)]_2Fe$, XXIa | 2023 | 1957 | 1947 |
| $[(CO)_3Mn((EtC)_2(BMe)_2S)]_2Co$, XXIb | 2022 | 1957 | 1946 |

Die Aufhebung der Entartung der E-Schwingung und damit das Auftreten von drei Absorptionsbanden zeigt die Störung der lokalen $C_{3v}$-Symmetrie an, was bei fast allen Thiadiborolen-metalltricarbonylkomplexen beobachtet wird. Als Ursache hierfür kann die ungleichmäßige Elektronenverteilung im Thiadiborolenring angesehen werden [20a,b]; andere Beispiele hierfür finden sich in Aren-metalltricarbonylkomplexen [45].

Abb. 15: IR-Spektrum des Komplexes XXIb im Bereich der Carbonylabsorption (in $C_2Cl_4$)



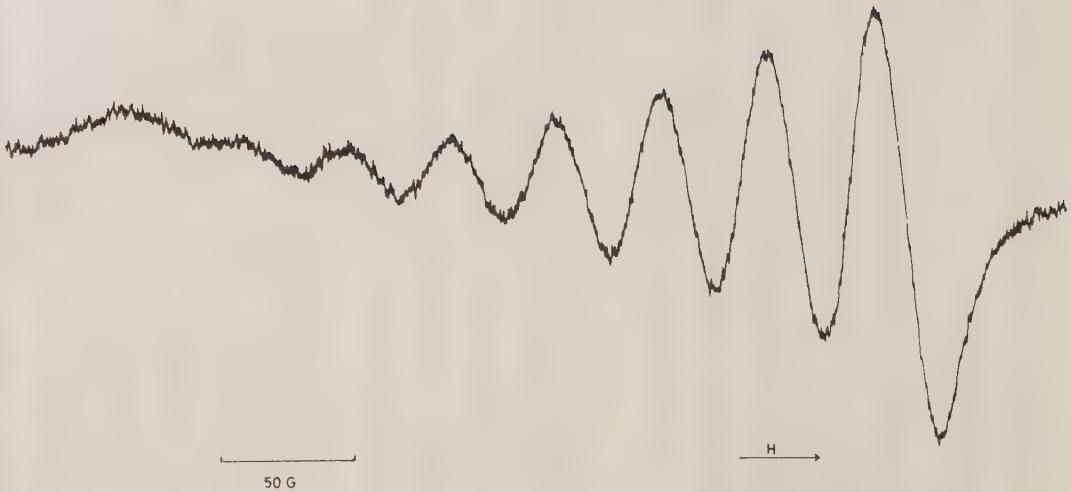
### 3.1.3.5. ESR-Spektrum des $(CO)_3Mn[(EtC)_2(BMe)_2S]Co[(EtC)_2(BMe)_2S]Mn(CO)_3$, XXIb

Das ESR-Spektrum von XXIb (Abb.16) weist diesen Komplex als paramagnetisch aus.
Es zeigt 8 Linien, die durch die Kopplung des ungepaarten Elektrons mit dem Kernspin I = 7/2 des $^{59}Co$ entstehen; ihr Zentrum liegt bei etwa 3290 G. Eine weitere Aufspaltung der Linien durch Kopplung mit Mangankernen tritt nicht auf. Unter Berücksichtigung von Effekten zweiter Ordnung ergeben sich aus dem Spektrum folgende Daten: der isotrope g-Wert beträgt $\langle g \rangle$ = 2,099, die Kopplungskonstante $\bar{a}(^{59}Co)$ = 39,7 ± 0,2 G.

Diese Resultate liegen in der Größenordnung der auch bei den Sandwichkomplexen $CpNi[(EtC)_2(BMe)_2S]$ und $[CpCo((EtC)_2(BMe)_2S)]^-$, $[XVIII]^-$, beobachteten Ergebnisse [46]. Sie deuten darauf hin, daß wie bei letzteren auch hier dem MO des ungepaarten Elektrons hauptsächlich Metallcharakter zukommt.

Die Bindungsverhältnisse in diesem neuen paramagnetischen 43-Elektronen-Komplex lassen sich analog zu XXIa [15] anhand der $\pi^6/d^{6-8}$ [23] - und der nido/closo- Systematik [22] diskutieren. Da XXIb jedoch über ein Elektron mehr verfügt als XXIa, dem ersten Vertreter der Tetradecker-Reihe mit 42 - 48 Valenzelektronen [15], sollte - wie auch bei Tripeldeckern mit 31 - 34 Elektronen [1-3,7,8,24] - eine Aufweitung des Metall-Metall-Abstandes erfolgen; die Röntgenstrukturanalyse befindet sich noch in Arbeit.

Abb. 16: ESR-Spektrum des $[(CO)_3Mn((EtC)_2(BMe)_2S)]_2Co$, XXIb

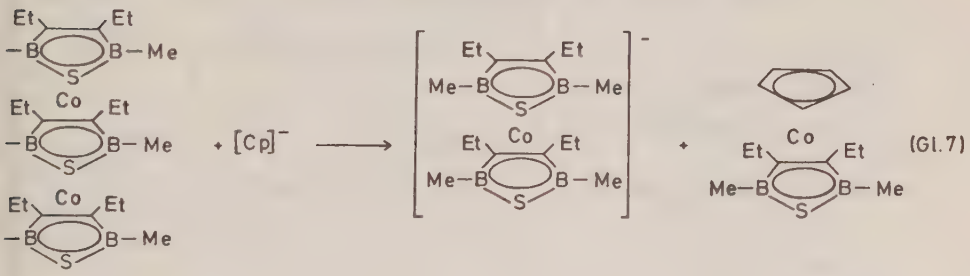


## 3.2. Abbaureaktionen von Tripeldeckerkomplexen

### 3.2.1. Darstellung und Eigenschaften von Tetraphenylphosphonium-bis(thiadiborolen)kobaltat

Der postulierte Angriff von CpFe und der beobachtete Angriff eines $Mn(CO)_n$ (n = 3 - 5)- Fragments als Lewis-Basen an einem Kobaltatom von $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId, legen es nahe, mit einfacheren Lewis-Basen entsprechende Untersuchungen durchzuführen, deren Ergebnisse gewisse Parallelen zu den Reaktionen des homocyclischen Tripeldeckers $Cp_3Ni_2^+$, I, aufweisen könnten.

Als geeignete Lewis-Base, die das erwartete Fragment $[(EtC)_2(BMe)_2S]Co$ stabilisieren könnte, kommt das Cyclopentadienyl-Anion in Frage, das mit dem genannten Bruchstück den bekannten Komplex XVIII bildet. Es verbliebe dann ein dem Bis(thiadiborolen)nickel isoelektronisches Bis(thiadiborolen)kobaltat-Anion (Gl. 7), das mit Hilfe großer Kationen gefällt werden könnte.




XIIId XXII XVIII

Versetzt man eine Lösung von XIIId in THF mit einer äquimolaren Menge an NaCp, so ist auch nach längerem Rühren keine sichtbare Veränderung festzustellen. Bei Zugabe einer Lösung von

$Ph_4PBr$ fällt allerdings ein feiner Niederschlag aus, der durch Filtration abgetrennt und als Natriumbromid identifiziert wird. Durch Einengen des Filtrats und Versetzen mit Petrolether wird aus der Lösung XXII als Phosphonium-Salz ausgefällt und isoliert. Der Nachweis der Entstehung von XVIII wird an anderer Stelle geführt, da bei der Synthese von XXII auf eine Abtrennung durch Sublimation verzichtet werden kann.

$[(Ph)_4P]^+[XXII]^-$ ist ein braunes Pulver, das bei 210 - 213° unter Zersetzung schmilzt. Es löst sich naturgemäß gut in polaren Lösungsmitteln wie THF oder Methylenchlorid und ist in Lösung sehr luftempfindlich. Als Feststoff ist XXII kurzzeitig an Luft handhabbar.

Die NMR-Daten von XXII zeigt Tab. 8. Als Vergleich wurde die isoelektronische Nickelverbindung aufgenommen.

Tab. 8 : NMR-Daten des Salzes XXII [a)]

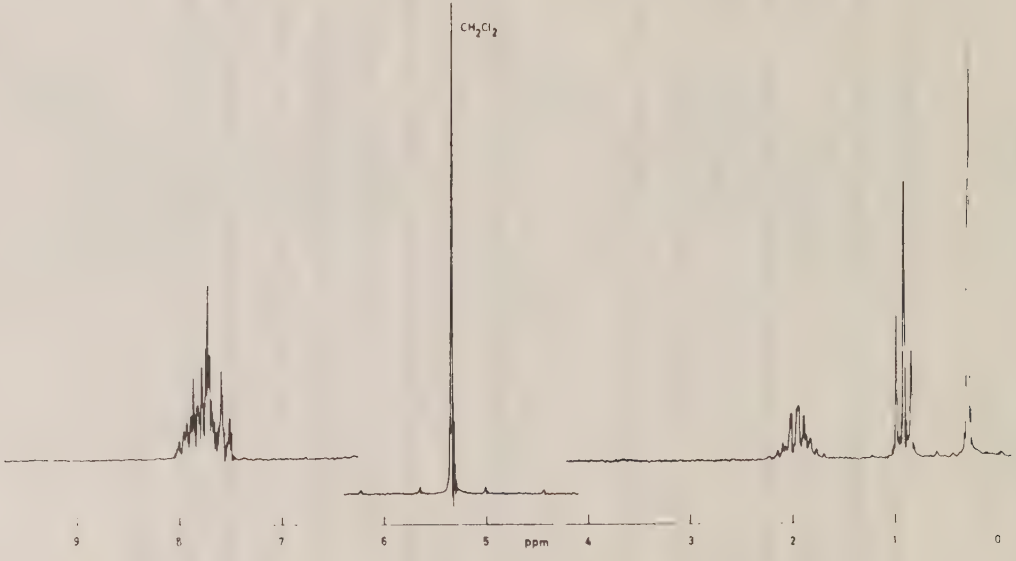
| | Phenyl | $-CH_2-$ | $-C-CH_3$ | $B-CH_3$ |
|---|---|---|---|---|
| $[((EtC)_2(BMe)_2S)_2Co]^-$, $[P(Ph)_4]^+$, XXII | 7,2-8,0 | 1,85 | 0,86 | 0,22 |
| $[(EtC)_2(BMe)_2S]_2Ni$ [b)] | | 2,10 | 1,10/1,05 | 0,78/0,42 |

a) in $CH_2Cl_2$

b) in $CDCl_3$

Die $^1H$-chemischen Verschiebungen des Anions XXII reflektieren deutlich die Anwesenheit einer negativen Ladung im Molekül; man beobachtet eine Hochfeldverschiebung der entsprechenden

Abb. 17: $^{1}$H-NMR-Spektrum des $[((EtC)_2(BMe)_2S)_2Co]^{-}P(Ph)_4$, XXII

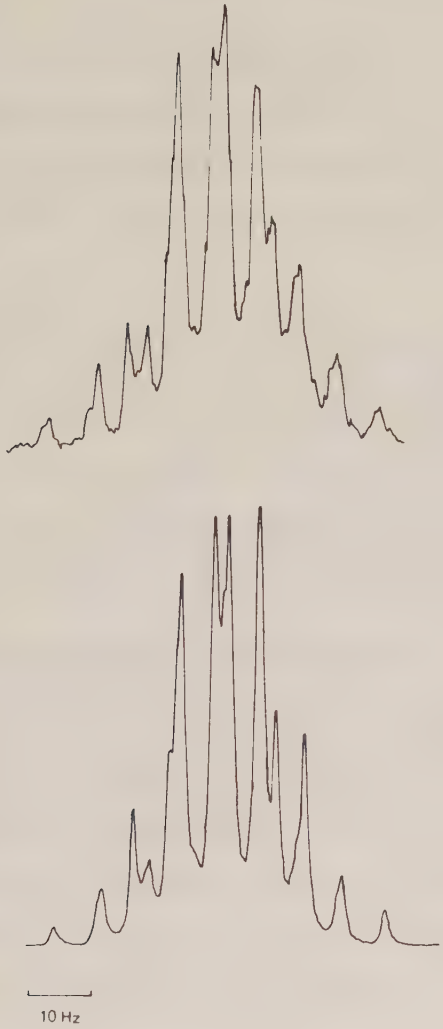


Resonanzen um etwa 0,25 ppm gegenüber dem Nickelkomplex. Die Spektrensimulation (Abb. 17) bestätigt das Vorliegen des erwarteten $ABX_3$-Systems mit $J_{AX} = J_{BX} = 7,5$ Hz, $J_{AB} = 13,0$ Hz und $\nu_o\delta = 12,8$ Hz.

Abweichend vom Nickelkomplex wird in XXII nur ein B-Methylsignal beobachtet. Dies läßt den Schluß zu, daß die beiden Liganden nicht - wie in ersterem [20a,6] - um 90° gegeneinander verdreht sind, sondern entweder cis- oder - was wahrscheinlicher ist - mit zueinander trans-ständigen Schwefelatomen angeordnet sind. Letzteres legt ein Vergleich mit dem strukturell abgesicherten Tetradecker $[(CO)_3Mn((EtC)_2(BMe)_2S)]_2Fe$, XXIa, nahe.

Die $^{11}$B-chemische Verschiebung ist im Vergleich zum Nickelkomplex, aber auch zu anderen Verbindungen, die das Thiadiborolen als $\eta$-Ligand enthalten, stark zu hohem Feld verschoben und erreicht mit 24,7 ppm einen Wert, der den Resonanzen von $\eta$-Thiadiborolen·$Fe(CO)_3$-Komplexen gleichkommt. Auch hierin spiegelt sich der Einfluß der negativen Ladung sowie der Wechsel des Metallatoms wider, für dessen Einfluß auf die chemischen Verschiebungen noch keine Korrelationen aufgestellt werden konnte [27].

Abb. 18: AB-Teil des $^{1}$H-NMR-Spektrums von XXII und der Simulation



### 3.2.2. Umsetzung von μ-Thiadiborolen-bis(cyclopentadienyl-eisen) mit NaCp

Die Reaktionsprodukte der Reaktion (Gl. 7) zeigen, daß es wie beim Werner'schen Tripeldecker möglich ist, derartige Komplexe gezielt abzubauen, wenn man geeignete Moleküle zur Stabilisierung der entsprechenden Fragmente einsetzt. Daß diese Methode der "Abstockung" mittels NaCp nicht auf diese Reaktion beschränkt ist, sondern eine gewisse Anwendungsbreite bei der Darstellung reaktiver Thiadiborolenmetall-Fragmente besitzt, zeigen Versuche zum Abbau anderer Thiadiborolen-Zweikernkomplexe [47].

Unerwartet ist jedoch, daß sich der Eisen-Tripeldecker CpFe-[$(EtC)_2(BMe)_2S$]FeCp, XI, auf diesem Wege in nur äußerst geringem Maße abbauen läßt, was angesichts der hohen Bildungstendenz von Ferrocen überrascht. Nach Beendigung der Reaktion wird das eingesetzte XI nahezu quantitativ zurückgewonnen. Ferrocen entsteht bei der Reaktion nur in Spuren.

Eine Erklärung für dieses Ergebnis kann darin gesehen werden, daß infolge des relativ kurzen Metall-Metall-Abstandes von 3,236 Å [$(CO)_3Mn((EtC)_2(BMe)_2S)Mn(CO)_3$, X: 3,506 Å; $Cp_3Ni_2^+$, I: 3,576 Å] der Angriff des Cyclopentadienyl-Anions aus sterischen Gründen erschwert ist. Andererseits dürfte auch die starke elektronische Absättigung des Brückenliganden im CpFe[$(EtC)_2(BMe)_2S$]FeCp, XI, wie sie in den $^{11}B$-Daten zum Ausdruck kommt, hierfür verantwortlich sein.

Somit können folgende Schlußfolgerungen über die Ausgangsbe-

dingungen für eine Reaktion gem. Gl. 7 gezogen werden:

1. Der Komplex darf elektronisch nicht zu stark abgesättigt sein. Ein ungefährer Anhaltspunkt hierfür bietet die $^{11}B$-chemische Verschiebung des μ-Liganden; sie sollte nicht kleiner als 14 ppm sein.

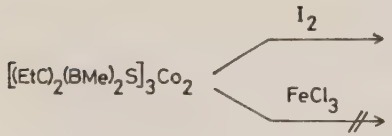
2. Die Richtung der "Abstockung" bei Gemischtmetallkomplexen sollte in Richtung auf die Produkte mit der höheren Bildungstendenz verlaufen; dies wurde von C. Böhle [47] inzwischen bestätigt.

Hieraus folgt, daß die Synthese eines Anions der Zusammensetzung $[CpFe((EtC)_2(BMe)_2S)]^-$ auf dem Wege der "Abstockung" geeigneter Tripeldecker nur schwierig zu erreichen sein wird. Selbst wenn die Darstellung von $CpFe[(EtC)_2(BMe)_2S]Co[(EtC)_2(BMe)_2S]$, XVI, gelänge, wäre zu erwarten, daß die analoge Reaktion zu Ferrocen und $[((EtC)_2(BMe)_2S)_2Co]^-$, XXII, führen würde. Da aber der Ersatz eines (Thiadiborolen)kobalt- durch ein CpFe-Fragment wahrscheinlich eine Erhöhung der Abschirmung der Boratome des Brückenliganden zur Folge hat (dies kann aus dem Vergleich der $^{11}B$-Daten der μ-Liganden in $CpFe[(EtC)_2(BMe)_2S]FeCp$, XI, und $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId, geschlossen werden), erscheint es fraglich, daß ein Angriff des Cyclopentadienyl-Anions an einem Metallatom stattfindet.

## 3.3. Kationische Tripeldeckerkomplexe des Thiadiborolens

### 3.3.1. Umsetzung von $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId, mit Iod und $FeCl_3$

Versuche, den Komplex $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId, zum entsprechenden Kation zu oxydieren, schlugen fehl. Die Umsetzung mit Iod führte zu einem vollständigen Abbau der Verbindung. Die Reaktion mit Eisen(III)chlorid zeigte hingegen keine Veränderung, eine Oxydation findet nicht statt. Der größte Teil der Ausgangsverbindung kann zurückgewonnen werden.




(Gl. 8)

### 3.3.2. Oxydation von $CpFe[(EtC)_2(BMe)_2S]FeCp$, XI, mit $FeCl_3$

Anders verhält sich der Tripeldecker $CpFe[(EtC)_2(BMe)_2S]FeCp$, XI. Tropft man zu seiner Lösung in Ether eine Lösung von $FeCl_3$, so fällt ein grüner Niederschlag aus. Der Feststoff wird abfiltriert und kann aus Methylenchlorid oder THF umkristallisiert werden. Die analytische Zusammensetzung weist das Produkt als $[CpFe((EtC)_2(BMe)_2S)FeCp]^+FeCl_4^-$ aus, so daß die Reaktion gemäß Gl. 9 zu formulieren ist:

$$CpFe[(EtC)_2(BMe)_2S]FeCp \xrightarrow[-\,FeCl_2]{+2\,FeCl_3} [CpFe((EtC)_2(BMe)_2S)FeCp]^+FeCl_4^- \qquad \text{(Gl. 9)}$$

$[CpFe((EtC)_2(BMe)_2S)FeCp]^+FeCl_4^-$ löst sich in polaren organischen Lösungsmitteln wie THF, Methylenchlorid, Methanol mit grüner Farbe, nicht aber in Ether. Lösungen wie Feststoff können einige Zeit an Luft gehandhabt werden, ohne daß Zersetzung beobachtet wird. Bei der Schmelzpunktbestimmung wird ab 160° das Absublimieren von Ferrocen beobachtet, darüberhinaus ist bis 280° keine Zersetzung oder Schmelzen festzustellen.

Das $^1H$-NMR-Spektrum zeigt keine Resonanzen im Bereich der Verschiebungen diamagnetischer Moleküle. Diese Beobachtung sowie die Elektronenbilanz lassen auf Paramagnetismus schließen; das ESR-Spektrum zeigt jedoch nur das Signal des ebenfalls paramagnetischen Anions. Um Ueberlagerungen der Signale auszuschließen, wurde versucht, das $FeCl_4^-$ -Ion durch diamagnetische Anionen auszutauschen. Diese Versuche mißlangen jedoch. Wählt man hingegen ein anderes Oxydationsmittel, so gelangt man zu dem gewünschten Ergebnis: die Oxydation mit p-Benzochinon in Benzol und Versetzen der Lösung mit $BF_3 \cdot OEt_2$ führt zu $[CpFe((EtC)_2(BMe)_2S)FeCp]^+BF_4^-$ . Noch günstiger erweist sich die Oxydation mit $AgBF_4$, da hierbei leichter abtrennbare Produkte entstehen.

$[CpFe((EtC)_2(BMe)_2S)FeCp]^+BF_4^-$ löst sich in Methylenchlorid, nicht aber in THF oder Ether, mit grüner Farbe. Die Lösungen und die Kristalle sind einige Zeit an Luft handhabbar. Wider Erwarten wird bis -120°C kein ESR-Signal beobachtet.

3.3.2.1. Möβbauerspektren

Möβbauer-Untersuchungen an Thiadiborolen-Metall-Verbindungen sind bislang nur an Eisentricarbonylkomplexen durchgeführt worden [20a,b]. Da es sich bei $CpFe[(EtC)_2(BMe)_2S]FeCp$, XI, und dessen Kation um neuartige Verbindungen handelt, die sich voneinander durch ihre Oxydationsstufen unterscheiden, sollen sie mit Hilfe der Möβbauer-Spektroskopie untersucht werden. Diese Methode erlaubt es, Rückschlüsse auf die elektronischen Verhältnisse am Metall zu ziehen, da sie Auskunft über die s-Elektronendichte am Kernort gibt, die auch durch Aenderungen der Ligandensphäre beeinflußt wird.

Diese Fragestellung ist besonders im Hinblick auf das Kation von Interesse, da es sich formal um ein "mixed-valence"-System [48-50] mit Fe(II) und Fe(III) handelt. Es wird jedoch erwartet, daβ innerhalb des Moleküls ein Ausgleich zwischen diesen beiden Oxydationsstufen auftritt, der durch schnellen Austausch des ungepaarten Elektrons zwischen den Eisenatomen zustande kommen könnte. In diesem Fall sollte das Möβbauerspektrum die Anwesenheit von zwei identischen Metallatomen bestätigen. Verläuft dieser Elektronenaustausch jedoch langsam, so sollte die Methode zwei unterschiedliche Eisenpositionen im Kation zeigen; allerdings würde man wegen der Zeitabhängigkeit des Austauschs auch eine Temperaturabhängigkeit der beobachteten Signale erwarten.

Die Daten der Verbindungen wurden mit einer $^{57}Co(Rh)$-Quelle bei 80° K aufgenommen. An die Meβpunkte wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate Lorentzlinien angepaβt, aus denen

sich die Isomerieverschiebung $\delta$ und die Quadrupolaufspaltung $\Delta E^Q$ ergeben. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 9, die Isomerieverschiebungen sind auf $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\ H_2O$ bei 298° K als Standard umgerechnet.

Tab. 9 : Möβbauer-daten von $CpFe[(EtC)_2(BMe)_2S]FeCp$ XI, $[CpFe((EtC)_2(BMe)_2S)FeCp]^+$ sowie einiger Vergleichssubstanzen

| | $\delta$/mms$^{-1}$ | $\Delta E^Q$/mms$^{-1}$ |
|---|---|---|
| $CpFe[(EtC)_2(BMe)_2S]FeCp$ | 0,754(8) | 2,383(8) |
| $[CpFe((EtC)_2(BMe)_2S)FeCp]^+ FeCl_4^-$ | 0,7183/0,696/0,599 | 1,219/0,825/0,203 |
| $[CpFe((EtC)_2(BMe)_2S)FeCp]^+ BF_4^-$ | 0,7223/0,6955 | 1,207/0,909 |
| $Cp_2Fe$ [51] | 0,79 | 2,40 |
| $[Cp_2Fe]^+FeCl_4^-$ [51] | 0,81/0,58 | |
| $[Cp_2Fe]^+BF_4^-$ [51] | 0,84 | |
| Biferrocen [52] | 0,648 | 2,32 |
| Biferrocen$^+PF_6^-$ [52] | 0,658/0,648 | 2,08/0,50 |

Wie die Tabelle zeigt, entsprechen die elektronischen Verhältnisse am Kernort der Eisenatome im $CpFe((EtC)_2(BMe)_2S)FeCp$, XI, gut denen des Ferrocens. Das Kation $[CpFe((EtC)_2(BMe)_2S)FeCp]^+$ zeigt eine geringfügig kleinere Isomerieverschiebung als der Neutralkomplex. Dies entspricht einer Erhöhung der 4s-Elektronendichte am Kernort, die auf eine verringerte Abschirmung durch 3d-Elektronen zurückzuführen ist. Eine beträchtliche Abnahme ist hingegen bei der Quadrupolaufspaltung zu beobachten. Sie weist darauf hin, daβ beiden Eisenatomen formal eine zwischen Fe(II) und Fe(III) liegende Elektronenkonfiguration

Abb. 19: Möβbauerspektrum des $CpFe[(EtC)_2(BMe)_2S]FeCp$, XI

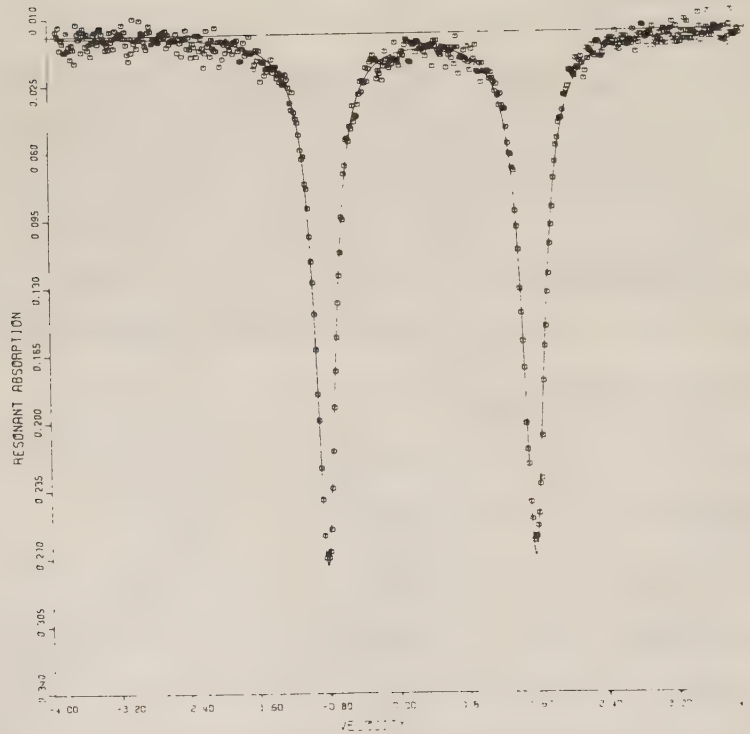
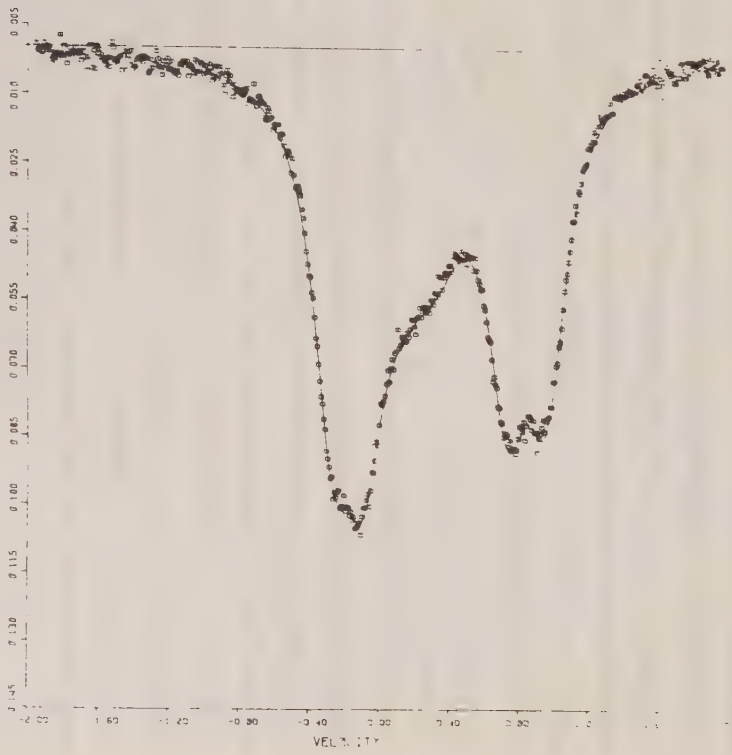
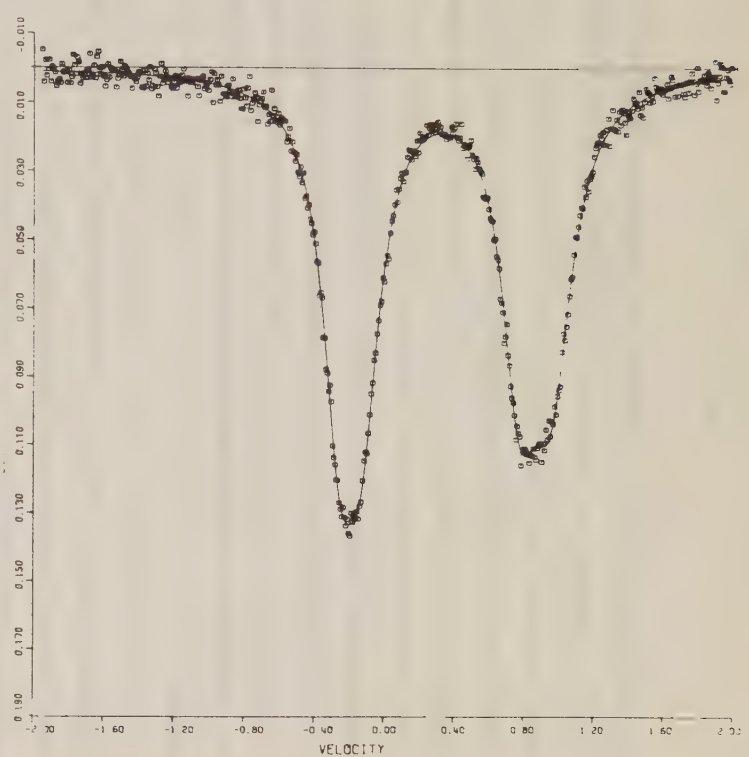


Abb. 20: Mößbauerspektren des $[CpFe((EtC)_2(BMe)_2S)FeCp]^+FeCl_4^-$ (links) und des $[CpFe((EtC)_2(BMe)_2S)FeCp]^+BF_4^-$ (rechts)





zukommt. Man kann ihnen daher nicht die Oxydationsstufe +2 oder +3 zuordnen, wie dies bei vereinfachter Betrachtungsweise im Biferrocenylkation der Fall ist [53]. Daß dennoch im [CpFe-$((EtC)_2(BMe)_2S)$FeCp]$^+$- Kation zwei unterschiedliche Eisenpositionen zu beobachten sind, legt die Annahme eines langsamen Elektronentransfers zwischen den Metallatomen nahe. Messungen bei höheren Temperaturen (bis 298° K) ergeben jedoch keine Temperaturabhängigkeit, so daß Zweifel an einer solchen Interpretation angebracht sind. Die geringe Linienbreite ist ein weiteres Argument gegen einen zeitabhängigen Austauschprozeß.

Vergleicht man die Daten der Verbindungen [CpFe$((EtC)_2(BMe)_2S)$-FeCp]$^+[FeCl_4]^-$ und [CpFe$((EtC)_2(BMe)_2S)$FeCp]$^+[BF_4]^-$, so stellt man fest, daß der Wechsel des Anions im Rahmen der Meßgenauigkeit keinen Einfluß auf die Isomerieverschiebung ausübt. Gleiches gilt auch für die Quadrupolaufspaltung des Eisenatoms, dem die geringere 4s- Elektronendichte zuzuschreiben ist. Beim zweiten Eisenatom tritt demgegenüber eine signifikante Zunahme der Quadrupolaufspaltung beim Uebergang vom $FeCl_4^-$- zum $BF_4^-$-Anion auf.

Dies legt die Annahme nahe, daß das Auftreten zweier unterschiedlicher Eisenatome im Komplex auf eine Wechselwirkung des Anions mit einem Metallatom zurückzuführen ist; eine asymmetrische Position des Anions in Bezug auf die Metallatome sollte die Folge sein. Die Ursache einer solchen Präferenz könnte auf das Vorliegen eines statischen Jahn-Teller-Effekts, wie er bei Metallocenen [54] beobachtet wird, zurückzuführen sein. Die Röntgenstruktur sollte Aufschluß über das Vorliegen einer sol-

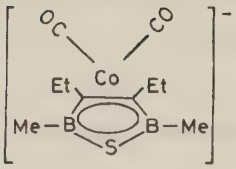
chen Verzerrung geben. Es gelang jedoch bisher nicht, einwandfreie Kristalle zu isolieren.

### 3.4. Darstellung anionischer Thiadiborolen-dicarbonylkobalt-Komplexe

#### 3.4.1. Darstellung und Eigenschaften von Trimethylstannyl-thiadiborolen-dicarbonylkobalt

Die Darstellung eines anionischen Thiadiborolen-Metallkomplexes war bereits mit der Synthese von $[((EtC)_2(BMe)_2S)_2Co]^-$, XXII, gelungen. Als Ausgangsmaterial für weitere Komplexe bietet sich $[((EtC)_2(BMe)_2S)Co(CO)_2]_2$, XIX, an, dessen Metall-Metall-Bindung durch Reduktion mit Natriumamalgam gespalten werden könnte. Derartige Reaktionen sind bereits vielfach beschrieben, ausgehend sowohl von $Co_2(CO)_8$ [55], als auch von deren phosphorsubstituierten Derivaten [56]. Reduktionen von zweikernigen Kobaltcarbonylkomplexen mit π-Liganden sind hingegen noch nicht bekannt geworden.

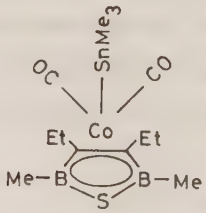
Rührt man XIX mit überschüssigem Natriumamalgam in Ether, so schlägt nach kurzer Zeit die rote Farbe der Lösung nach schwarzgelb um. Nach Abtrennung des Amalgams wurde zunächst versucht, das vermutete Anion XXIIIa durch Ausfällen mit Petrolether zu isolieren. Bei der Fällung entstand jedoch nur ein dunkles Oel, aus dem keine Produkte isoliert werden konnten.



XXIIIa

Die Bildung eines Oels, wie auch die Farbe der Lösung - Anionen dieser Art sind gewöhnlich gelb gefärbt - ließen annehmen, daß neben XXIIIa durch Nebenreaktionen Verunreinigungen nicht näher bekannter Zusammensetzung entstanden sind. Es erschien daher ratsam, die Isolierung von XXIIIa nicht durch Fällung mit großen Kationen zu versuchen, sondern mit einem Halogenid der Elemente der IV. Hauptgruppe in eine Form zu überführen, in der das gewünschte Produkt durch Destillation von Verunreinigungen befreit werden könnte.

Die Umsetzung einer Lösung des reduzierten XIX mit Trimethylzinnchlorid führt zur Abscheidung von Natriumchlorid, nach dessen Abtrennung und nach Entfernen des Lösungsmittels XXIIIb durch mehrfache Sublimation in Form hellgelber Kristalle erhalten wird.



XXIIIb

Die mäßige Ausbeute und der verbleibende Rückstand deuten auf die erwähnte Bildung von Nebenprodukten hin.

XXIIIb löst sich sehr gut in organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe, die Lösungen dunkeln jedoch auch unter Luft- und Lichtausschluß. An Luft zersetzen sie sich rasch. Die Kristalle sind in reiner Form kurze Zeit an Luft beständig, schwach verunreinigt färben sie sich sofort schwarz. Ihr Schmelzpunkt liegt mit 64 - 66° sehr niedrig.

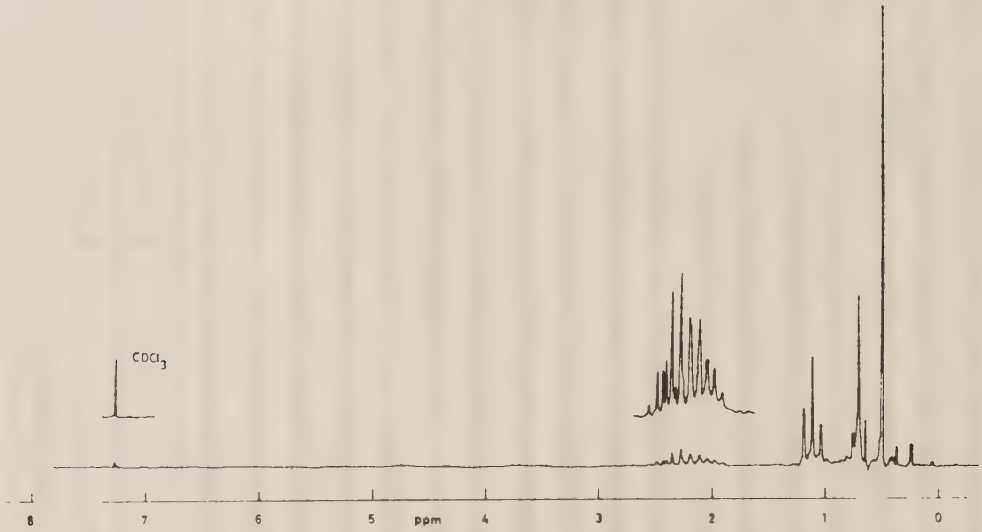
Im Massenspektrum wird der Molpeak nicht beobachtet. Als Ion höchster Masse entsteht unter Abspaltung zweier Carbonyl- und zweier Methylgruppen das Ion $[(EtC)_2(BMe)_2S]CoSnMe$ (m/e =360). Verlust einer weiteren Methylgruppe führt zur Masse 345. Die Zuordnung von Massen im Bereich von 170 - 115 erweist sich als nicht möglich, da infolge der zahlreichen Isotope des Zinns eine Ueberlagerung mit Fragmenten der Trimethylzinngruppierung erfolgt. Die Masse 108 und daraus entstehende Fragmente deuten auf die übliche Fragmentierung des Liganden hin.

Tab.10: NMR-Daten von XXIIIb

| | $C\text{-}CH_2\text{-}$ | $C\text{-}CH_3$ | $B\text{-}CH_3$ | $SnMe_3$ | $^{11}B$ |
|---|---|---|---|---|---|
| XXIIIb | 2,21 | 1,09 | 0,69 | 0,47 | 30,2 |
| $[(EtC)_2(BMe)_2S]Ni(CO)_2$ | 2,2 | 1,08 | 0,77 | | 38,3 |

Das $^1H$-NMR-Spektrum zeigt die erwarteten Signale im entsprechenden Intensitätsverhältnis (Tab.10).

Abb. 21: $^1$H-NMR-Spektrum des $[(EtC)_2(BMe)_2S]Co(CO)_2SnMe_3$, XXIIIb (in $CDCl_3$)



Wie bei allen Komplexen mit dem Thiadiborolen als -Ligand wird auch hier ein $ABX_3$-System beobachtet, mit $J_{AX} = J_{BX} =$ 7,0 Hz, $J_{AB}$ = 13,0 Hz und $\nu_o\delta$ = 26,5 Hz. Die C-H- Kopplungskonstanten mit den Kernen $^{117}Sn$ und $^{119}Sn$ betragen 50 bzw. 52 Hz.

Der direkte Vergleich mit dem Nickeldicarbonylkomplex ist hier nur mit Vorbehalten möglich, da durch die $Me_3Sn$-Gruppe isoelektronische Verhältnisse nur sehr bedingt vorliegen, denn infolge von (d-d)π-Wechselwirkungen [57-60] zwischen den beiden Metallatomen kann das Zinnatom Ladung vom Anion übernehmen. Dies kommt in den relativ kleinen Unterschieden zwischen der Verschiebung der B- Methylsignale und auch der $^{11}B$- Resonanzen dieser beiden Komplexe im Vergleich mit deren entsprechenden Bis(thiadiborolen)verbindungen zum Ausdruck; demzufolge könnte für XXIIIa ein B- Methylsignal bei ca. 0,5 ppm und eine $^{11}B$-Verschiebung von etwa 26 ppm erwartet werden.

Der Ladungsübergang auf die Trimethylzinngruppe manifestiert sich auch in den IR-Spektren: die $\nu_{CO}$- Schwingung des Anions wird bei 1943 $cm^{-1}$, die des Zinnderivats bei 2014 $cm^{-1}$ gefunden.

Ein Vergleich der IR-Daten von XXIIIb mit denen des im weiteren Sinne isoelektronischen $CpFe(CO)_2SnMe_3$ [61] zeigt das Vorliegen ähnlicher elektronischer Gegebenheiten. Der Lewis-acide Ligand in XXIIIb bewirkt allerdings einen Anstieg der CO-Frequenz um 30 - 40 Wellenzahlen gegenüber dem Eisenkomplex.

Tab.11: IR-Daten von XXIIIb und einiger Vergleichssubstanzen im Bereich der Carbonylabsorption

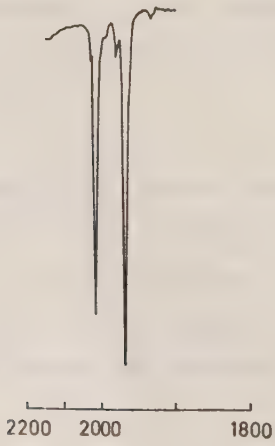
| | | | |
|---|---|---|---|
| XXIIIb [a] | 2014 | 1968 | 1980 [c] |
| $CpFe(CO)_2SnMe_3$ [b] | 1985,4 | 1930,1 | |
| $CpFe(CO)_2SnCl_3$ [b] | 2048,0 | 2008,3 | |

a) in n-Hexan b) in $CHCl_3$

c) Verunreinigung

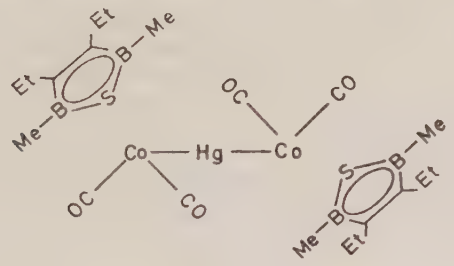
Isostrukturelle Kobaltkomplexe lassen sich nicht zum Vergleich der elektronischen Verhältnisse heranziehen: es sind nur Olefinkomplexe mit halogensubstituierten Zinnatomen beschrieben [62], deren spektroskopische Daten nicht ohne weiteres mit denen methylsubstituierter Spezies vergleichbar sind, wie die in Tab.11 aufgenommenen Eisenverbindungen [61] zeigt.

Abb. 22: IR-Spektrum von $[(EtC)_2(BMe)_2S]Co(CO)_2SnMe_3$, XXIIIb, im Bereich der Carbonylabsorption (in n-Hexan)



### 3.4.2. Darstellung von Bis(thiadiborolen-dicarbonylkobalt)quecksilber

Bei der Reduktion dinuklearer Carbonylkomplexe mit Natriumamalgam wird häufig die Bildung von Verbindungen beobachtet, die durch Einschiebung des Quecksilbers in die Metall-Metall-Bindung entsteht [63-65]. Die Entstehung eines solchen Komplexes wird auch bei der Reduktion von $[((EtC)_2(BMe)_2S)Co(CO)_2]_2$, XIX, mit Hg in n-Hexan bei Raumtemperatur beobachtet. Nach Abtrennen der Lösung vom überschüssigen Quecksilber kann XXIV aus unpolaren organischen Lösungsmitteln, in denen es mäßig löslich ist, umkristallisiert werden. XXIV läßt sich ebenfalls bei leicht erhöhter Temperatur aus $Hg[Co(CO)_4]_2$ in Toluol darstellen.




XXIV

XXIV kristallisiert in dunkelroten bis violetten Kristallen, die bei 143 - 145° unter Zersetzung schmelzen. Die Kristalle sind an Luft und - im Gegensatz zu anderen Derivaten des $Hg[Co(CO)_4]_2$ [66] - auch an Licht stabil. Die Lösungen sind luftempfindlich. Wie diese Eigenschaften zeigen, ist die Stabilität von XXIV beträchtlich größer als bei dem dinuklearen Carbonylkomplex XIX. XXIV läßt sich mit Natriumamalgam oder Kalium zu dem entsprechenden Anion XXIIIa reduzieren.

Im Massenspektrum (FD) wird der Molpeak bei $M^+$ = 762 gefunden. Die Elektronenstoßionisation ergibt $M^+$ = 281 $[(EtC)_2(BMe)_2S]$-$Co(CO)_2$), ein Befund, der auf schwache Metall-Metallbindungen hinweist. Der weitere Zerfall erfolgt über den Verlust zweier Carbonylgruppen (m/e = 253 bzw. 225), Abgabe des Kobaltatoms (m/e = 166) und Fragmentierung des Liganden in der üblichen Art.

Auch die NMR-Spektren weisen keine außergewöhnlichen Besonderheiten auf. Die Parameter des $ABX_3$-Systems: $J_{AB}$ = 12,8 Hz, $J_{AX} = J_{BX}$ = 7,5 Hz und $\nu_o\delta$ = 25,4 Hz liegen in der Größenordnung anderer Thiadiborolenkomplexe.

Tab. 12: NMR-Daten von XXIV und einiger Vergleichssubstanzen

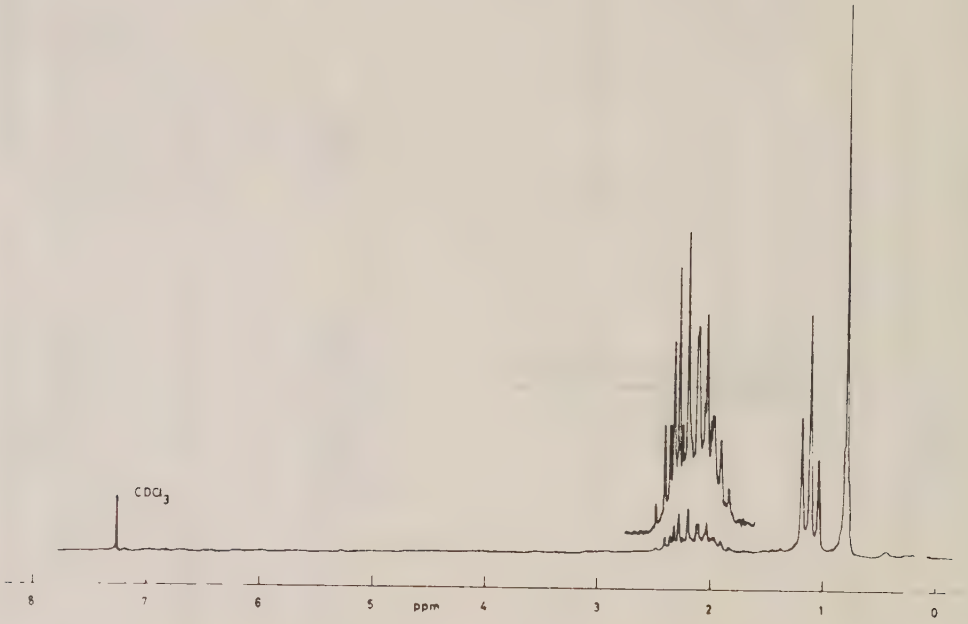
| | $-CH_2-$ | $C-CH_3$ | $B-CH_3$ | $^{11}B$ |
|---|---|---|---|---|
| $[((EtC)_2(BMe)_2S)Co(CO)_2]_2Hg$ [a] | 2,15 | 1,15 | 0,82 | 32,9 |
| $[(EtC)_2(BMe)_2S]Co(CO)_2SnMe_3$ [a] | 2,21 | 1,09 | 0,69 | 30,0 |
| $[((EtC)_2(BMe)_2S)Co(CO)_2]_2$ [b] | 1,96 | 1,08 | 0,86 | 33,2 |

a) in $CDCl_3$

b) in $CH_2Cl_2/CS_2$

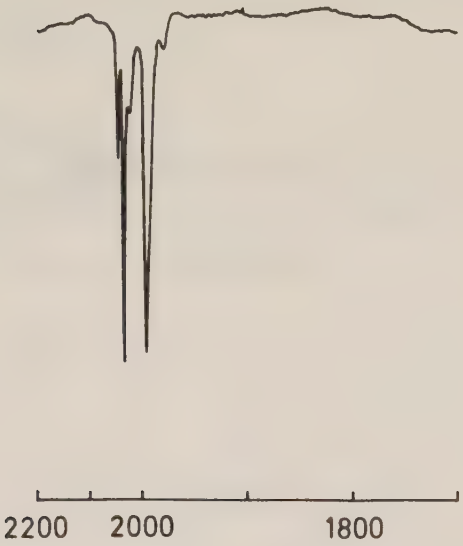
Wie Tab. 12 zeigt, weichen die Daten von XXIV nur geringfügig von denen des dinuklearen Komplexes XIX ab. Die Einschiebung des Quecksilbers übt also keinen signifikanten Einfluß auf die elektronischen Verhältnisse im Liganden aus. Deutlicher hingegen weichen besonders die Verschiebungen der B- Methylprotonen und der $^{11}B$- Atome von denen in XXIIIb ab, was auf die erhöhte Elektronendichte in letzterem schließen läßt.

Abb. 23: $^{1}$H-NMR-Spektrum des $[((EtC)_2(BMe)_2S)Co(CO)_2]_2Hg$, XXIV (in $CDCl_3$)



Das IR- Spektrum von XXIV weist drei Banden auf.

Abb. 24: IR-Spektrum des $[((EtC)_2(BMe)_2S)Co(CO)_2]_2Hg$, XXIV (in n-Hexan)

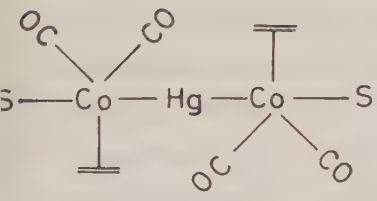



Interpretiert man dieses Spektrum anhand eines Vergleichs mit dpe $^{+)}$- substituierten Komplexen entsprechender Zusammensetzung [67], so kann das Vorliegen von cis/trans- Isomerie ausgeschlossen werden, da die Symmetrie des cis- Produkts weitere IR-aktive Banden erlaubt, die jedoch nicht beobachtet werden.

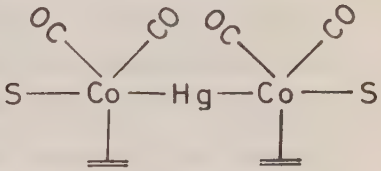
$^{+)}$ dpe = 1,2-Bis(diphenylphosphin)ethan

Eine andere Symmetrieerniedrigung könnte dadurch auftreten, daß die Schwefelatome der Liganden unterschiedliche Positionen - axial bzw. äquatorial - in der bipyramidalen Umgebung des Kobalts einnehmen. Es besteht jedoch kein Grund zu der Annahme, daß die Schwefelatome, die aufgrund röntgenographischer Untersuchungen [13,15,20a,b] und Extended-Hückel- Rechnungen [37] eine dirigierende Wirkung auf die Orientierung der Carbonylgruppen ausüben, unterschiedliche Einstellungen zu den CO-Liganden einnehmen; somit dürfte angenähert die Struktur 1 in Abb. 25 als gegeben angesehen werden.

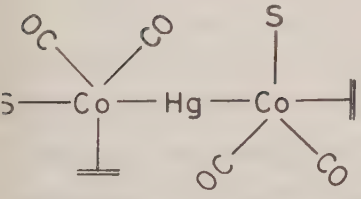
Abb. 25: Ligandenanordnungen in $[((EtC)_2(BMe)_2S)Co(CO)_2]_2Hg$, XXIV



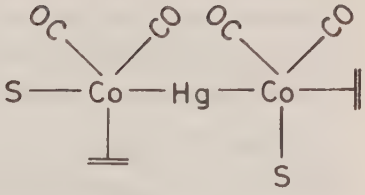

1




2




3




4

Aus dem Vergleich mit phosphinsubstituierten Komplexen [68], in denen monodentat-Liganden eingesetzt wurden, ergeben sich weitere Anhaltspunkte für eine Interpretation; angesichts der zentrosymmetrischen Struktur von $[(dpe)Co(CO)_2]_2Hg$ [67] und ähnlicher Komplexe mit Cyclopentadienonderivaten als Liganden [69,70] ist eine nichtlineare Anordnung der Metallatome wenig wahrscheinlich. Möglicherweise weicht die Struktur des Moleküls durch eine geringfügige Drehung einer $LCo(CO)_2$- Einheit oder eine andere Verzerrung von der idealen Symmetrie ab, so daß die totalsymmetrische CO-Valenzschwingung IR-aktiv wird.

Umsetzung von $[((EtC)_2(BMe)_2S)Co(CO)_2]_2Hg$, XXIV, mit $(EtC)_2(BMe)_2S$

Das $[((EtC)_2(BMe)_2S)Co(CO)_2]_2Hg$ könnte von gewissem synthetischen Interesse im Hinblick auf eine einfachere Darstellung des Bis(thiadiborolen)kobaltat- Anions XXII sein, denn durch Verdrängung weiterer Carbonylgruppen sollte das tetra(Thiadiborolen)-substituierte Derivat des $[Co(CO)_4]_2Hg$ oder eine dem $[(Tetracyclon)_2Co]_2Co$ [70] entsprechende Verbindung entstehen. Die Umsetzung von XXIV mit weiterem Thiadiborolen in siedendem Toluol führt jedoch nicht zu dem erhofften Ergebnis. Vielmehr wird bei der Aufarbeitung der Tripeldecker $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId, isoliert.

Die Entstehung von XIIId läßt sich so erklären, daß in Anwesenheit des Liganden unter Quecksilberausscheidung der dinukleare Komplex $[((EtC)_2(BMe)_2S)Co(CO)_2]_2$ XIX zurückgebildet wird, der mit dem Thiadiborolen sofort weiterreagiert. Die Rückbildung

der Komplexe vom Typ XIX wird auch bei phosphinsubstituierten Derivaten beobachtet [71], sie kann bei der Synthese von $CpFe[((EtC)_2(BMe)_2S]FeCp$, XI, aus $[CpFe(CO)_2]_2Hg$ IR-spektroskopisch nachgewiesen werden; auf diese Art erklärt sich, daß $[(Tetracyclon)_2Co]_2Co$ auch aus $Co_2(CO)_8$ zugänglich ist.

Eine gewisse Rolle bei der Spaltung der Metall-Metall-Bindungen in XXIV scheint die Anwesenheit des Liganden zu spielen, da selbst bei längerem Erhitzen von XXIV in Mesitylen nur eine geringe Metallabscheidung zu beobachten ist, während im Beisein des Liganden die Reaktion bereits in Toluol nach kurzem Erwärmen abgelaufen ist.

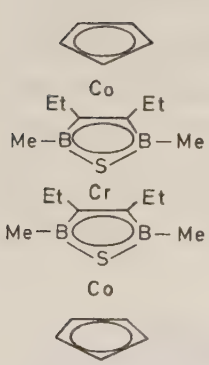
### 3.5. Synthese von Tetradecker-Komplexen

Für die Synthese von Tetradecker-Komplexen stehen nach den vorangegangenen Ausführungen nunmehr die Ionen $[((EtC)_2(BMe)_2S)Co(CO)_2]^-$, XXIIIa, und $[((EtC)_2(BMe)_2S)_2Co]^-$, XXII, sowie das paramagnetische $[CpCo((EtC)_2(BMe)_2S)]^-$, $[XVIII]^-$ [46], zur Verfügung. Mit ihnen sollten sich gemäß der $\pi^6/d^6$- Systematik [23] die in Abb. 26 gezeigten Tetradecker XXV - XXVII aufbauen lassen.

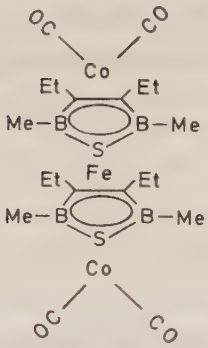
Versuche, das $[CpCo((EtC)_2(BMe)_2S)]^-$- Anion durch Umsetzung mit Uebergangsmetallhalogeniden zum Tetradecker zusammenzufügen, sind bislang gescheitert [46]. Eine Ursache dafür könnte darin liegen, daß bei den projektierten Verbindungen die aufgrund der Hoffmann'schen Berechnungen [23] als energetische günstig anzusehende Elektronenzahl von 42 überschritten wird. Daher sollte

versucht werden, mit Chrom als Zentralatom diese Bedingung zu erfüllen.

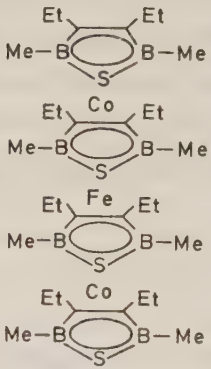
Abb. 26: 42- Valenzelektronentetradecker-Komplexe mit Thiadiborolen-kobalt-Gruppierungen




XXV




XXVI

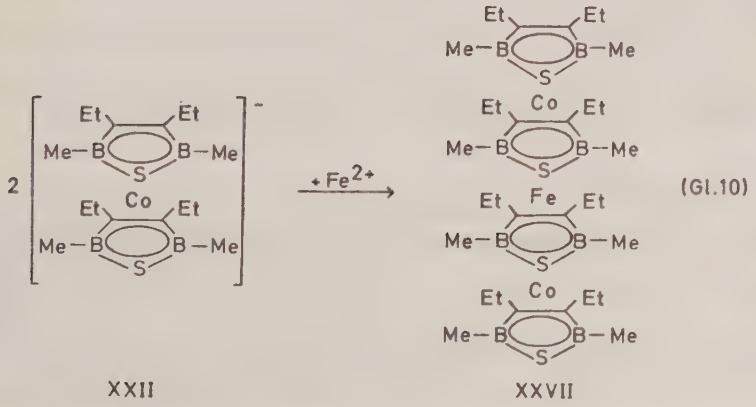



XXVII

Die Umsetzung des $[CpCo((EtC)_2(BMe)_2S)]^-$- Anions mit Chrom-(III)-chlorid - wobei ein Aequivalent zur Reduktion Cr (III) → Cr (II) verwendet wird - ergibt bei der Aufarbeitung jedoch den überwiegenden Teil der neutralen Ausgangsverbindung zurück. Die Bildung des Tetradeckers XXV wird nicht beobachtet. Dieses Ergebnis weist auf die starken reduzierenden Eigenschaften des Anions hin, wie sie auch bei Metallocenanionen beobachtet werden [72,73]. Reaktionen von $[CpCo((EtC)_2(BMe)_2S)]^-$ mit Elektrophilen dürften daher analog verlaufen.

Anders sollte es sich jedoch mit dem $[((EtC)_2(BMe)_2S)Co(CO)_2]^-$, XXIIIa, verhalten, das ja mit Elektrophilen zu den entsprechend substituierten Verbindungen reagiert. Doch auch in diesem Falle tritt bei der Umsetzung mit Eisen-(II)-chlorid die Reduktion zu metallischem Eisen und Rückbildung von $[((EtC)_2(BMe)_2S)Co(CO)_2]_2$, XIX, in den Vordergrund. Die Bildung eines Tetradeckers vom Typ XXVI konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Umsetzung von $[((EtC)_2(BMe)_2S)_2Co]^-$, XXII, in situ mit $FeCl_2 \cdot 2$ THF führt demgegenüber zum gewünschten Ergebnis. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird gebildetes Ferrocen und $CpCo[(EtC)_2(BMe)_2S]$, XVIII, absublimiert, dessen Identität $^1$H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen wird. Eluiert man den festen Rückstand portionsweise mit Toluol, so werden nach Abkühlen schwarze Kristalle erhalten, die bei 210 - 212° unter Zersetzung schmelzen und deren analytische Daten für einen Komplex der Zusammensetzung $[(EtC)_2(BMe)_2S]_4Co_2Fe$, XXVII, sprechen.




XXII XXVII (Gl.10)

### 3.5.1. Eigenschaften von Di(bis-thiadiborolenkobaltat)eisen

Massenspektrum

Das Massenspektrum (FD) zeigt den Molpeak $M^+$ = 837 in der erwarteten Isotopenverteilung. Als Basispeak wird das Fragment $[((EtC)_2(BMe)_2S)_2Co^+]$ mit m/e = 391 beobachtet. Ionen im Bereich m/e > 400 treten nur wenige und auch diese nur in sehr geringen Intensitäten auf. Es sind dies m/e = 671 $[((EtC)_2(BMe)_2S)_3Co_2Fe^+]$ sowie m/e = 615 $[((EtC)_2(BMe)_2S)_3Co_2^+]$, ein Fragment, das erst durch Reaktion im Massenspektrometer zu entstehen scheint und die außerordentliche Bildungstendenz dieses Tripeldeckers bestätigt. Aus dessen Zerfall folgt m/e = 450 durch Abgabe eines Liganden. Die weitere Fragmentierung folgt dem auch beim $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId, beobachteten Schema. Das Ion m/e = 222, das in geringer Intensität auftritt, kann dem $[(EtC)_2(BMe)_2S]Fe^+$- Fragment zugeschrieben werden. Die Bindungsbeziehungen zwischen dem Zentralmetall und den beiden anionischen Molekülteilen erscheint so schwach, daß das Molekül durch die Aufnahmebedingungen im Spektrometer gespalten wird.

NMR-Spektren des $[((EtC)_2(BMe)_2S)_2Co]_2Fe$-Komplexes

Das $^1$H-NMR-Spektrum zeigt ein Multiplett, das nicht wie bei mehreren Ein- und Zweikernkomplexen in zwei Signalgruppen separiert ist, zwei Tripletts mit jeweils Schultern, die insgesamt von zwei B-$CH_3$- Signalen überlagert werden, und ein weiteres B- Methylsignal. Einige weitere auftretenden Signale

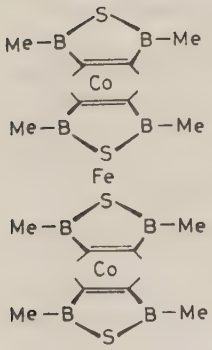
geringer Intensität werden Verunreinigungen infolge Zersetzung zugeschrieben.

Die magnetische Nichtäquivalenz der Bor-Methylgruppen deutet darauf hin, daß in diesem Molekül zwei Thiadiborolenringe ähnlich wie im Bis(thiadiborolen)nickel [20a,c] um 90° gegeneinander verdreht sind, während in den beiden anderen Liganden eine trans-Anordnung der Donatorgruppen anzunehmen ist. Aus der Anzahl der beobachteten Bor- Methylsignale ergibt sich, daß die Anordnung e) in Abb. 27 als wahrscheinlich anzusehen ist. In dieser Form kann die Struktur des Moleküls so beschrieben werden, als sei es aus zwei $[((EtC)_2(BMe)S)_2Co]^-$- Anionen XXII zusammengesetzt, die gegeneinander um 90° verdreht und durch das Eisenatom miteinander verbunden sind.

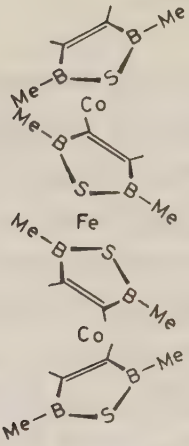
Damit in Einklang befindet sich auch das $^{11}$B-NMR-Spektrum, in dem das Signal bei 47,6 ppm stark verbreitert gefunden wird. Es sollte damit den Boratomen der Brückenliganden zugeschrieben werden können. Ihre starke Entschirmung kann mit einer verringerten Bindungsbeziehung zwischen ihnen und den Metallatomen gedeutet werden. Diese läßt sich auch infolge des leichten Zerfalls im Massenspektrometer annehmen. Die chemische Verschiebung der Boratome der terminalen Liganden liegt mit 32,7 ppm nahe der beim $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId, beobachteten Verschiebung.

Da bei fast allen Tripeldecker-Komplexen die B-Atome im μ-Liganden eine Hochfeldverschiebung ($\delta$ $^{11}$B ≈ 5 - 25 ppm) aufweisen, ist der Wert 47,6 ppm für die Brückenliganden schwer in die bisherigen Bindungsvorstellungen über diese neuartigen Komplexe einzuordnen. Möglicherweise liegen besondere Verhält-

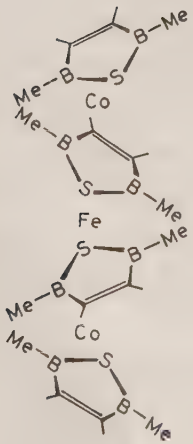
Abb. 27: Mögliche Anordnung der Liganden in $[((EtC)_2(BMe)_2S)_2Co]_2Fe$, XXVII



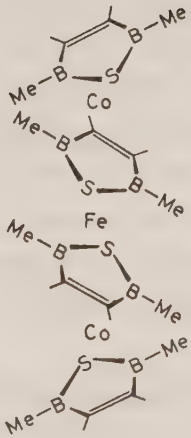

a) 2 B-Me- Signale
Intensität 1:1



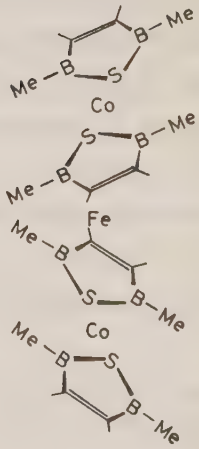

b) 4 B-Me- Signale
Intensität 1:1:1:1




c) 4 B-Me- Signale
Intensität 1:1:1:1




d) 4 B-Me- Signale
Intensität 1:1:1:1

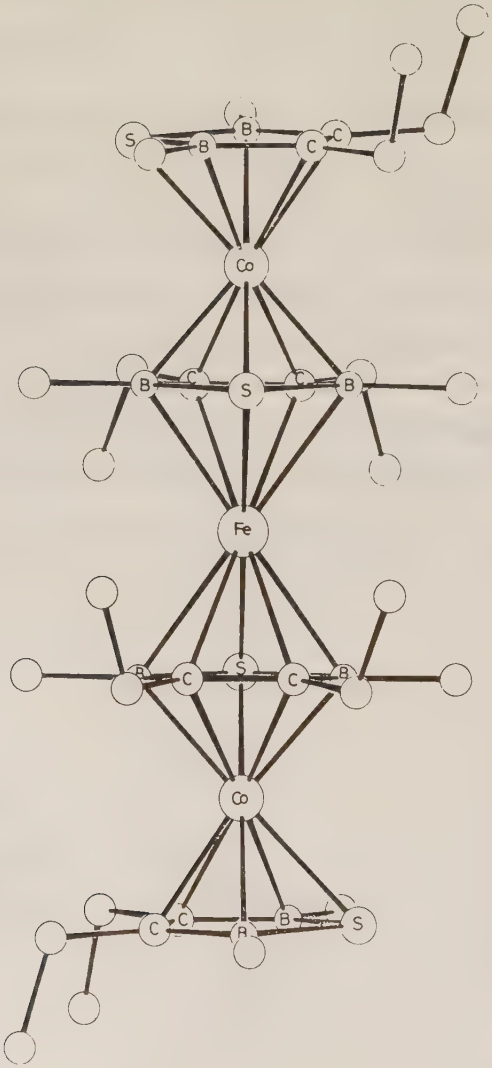



e) 3 B-Me- Signale
Intensität 2:1:1

nisse vor, wie sie Grimes [74] für den Tripeldecker $(C_5H_5)Co(\mu\text{-}C_2B_3H_5)Co(C_5H_5)$ aufgrund der $^{11}$B-NMR-Daten annimmt. Die benachbarten B-Atome zeigen zwei Signale im Verhältnis 2:1 bei $\delta$ = 5,7 in 1,3- und $\delta$ = 53,3 ppm in 2-Stellung.

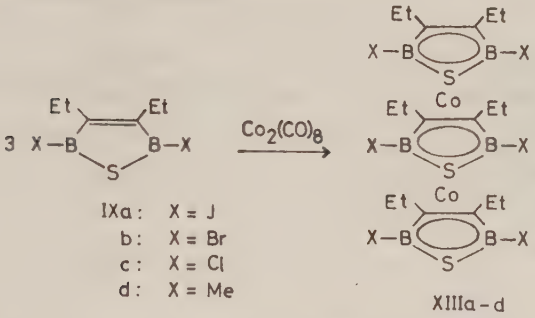
Eine weitere Schwierigkeit ist darin zu sehen, daß den Boratomen bei tiefem Feld die Bor-Methylgruppen zugeordnet sind, die bei tieferem Feld im $^1$H-NMR auftreten. Eine Aussage hinsichtlich der Konformation ist aufgrund der NMR-Spektren damit nicht widerspruchsfrei möglich. Die Röntgenstrukturanalyse[28] bestätigt indessen die "Tetradecker"-Struktur der Verbindung (Abb. 28). Der Fe-Co-Abstand ist mit 3,53 Å größer als in $[(CO)_3Mn((EtC)_2(BMe)_2S)]_2Fe$, XXIa (3,40 Å) [15]. Das Eisenatom bildet wie in XXIa das Inversionszentrum. Die Schwefelatome der Brückenliganden sind trans-ständig zueinander angeordnet, die $\eta$-Ringe dazu um etwa 90° gedreht.

Abb. 28: Struktur des $[((EtC)_2(BMe)_2S)_2Co]_2Fe$, XXVII



## 4. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Darstellung von Tripeldeckerkomplexen der Zusammensetzung $[(EtC)_2(BX)_2S]_3Co_2$ (X = I, Br, Cl, Me) beschrieben und ihre Konstitution anhand $^1H$- und $^{11}B$-NMR-spektroskopischen Daten abgeleitet.



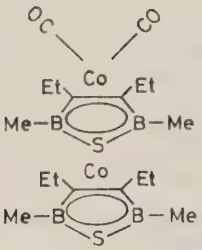

IXa: X = J
b: X = Br
c: Cl
d: Me

XIIIa-d

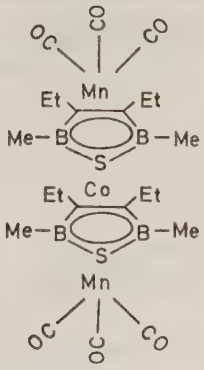
Die vorgeschlagene Tripeldeckerstruktur konnte mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse des Methylderivats XIIId bestätigt werden. In der Elementarzelle liegen zwei isomere Moleküle vor, die durch Rotation der $[(EtC)_2(BMe)_2S]$- Ringe um ca. 90° gegeneinander entstehen.

Bei der Synthese von XIIId tritt als Vorstufe der Komplex $[((EtC)_2(BMe)_2S)Co(CO)_2]_2$, XIX, auf, dessen IR-Spektrum auf eine trans-Anordnung der terminalen Carbonylgruppen im Festkörper hinweist. Im Spektrum der Lösung finden sich Indizien für das Vorliegen zweier trans-Produkte mit unterschiedlicher Orientierung der Schwefelatome zu den Carbonylgruppen.

Umsetzungen von $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId, mit Metallcarbonylen als Lieferanten für CO sowie mit Lewis-basischen Metallkomplex-Fragmenten führen zu neuen Tripel- und Tetradecker-Verbindungen.




XIV




XXIb

So gelingt die Synthese des Zweikern-Komplexes XIV mit zwei CO-Gruppen durch Austausch des terminalen "Decks" in XIIId mittels $Ni(CO)_4$. Die aus spektroskopischen Daten abgeleitete Konstitution konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden.

Versuche zur Substitution einer $[(EtC)_2(BMe)_2S]Co$- Gruppierung durch das Einelektronendonorfragment CpFe in XIIId führte nicht zur Bildung von XVI. Dagegen läßt sich mit $Mn_2(CO)_{10}$ der gewünschte Austausch vollziehen: der postulierte asymmetrische Tripeldecker-Komplex $(CO)_3Mn[(EtC)_2(BMe)_2S]Co[(EtC)_2(BMe)_2S]$ wird jedoch durch weiteres $Mn(CO)_3$ zur Tetradecker-Verbindung XXIb aufgestockt.

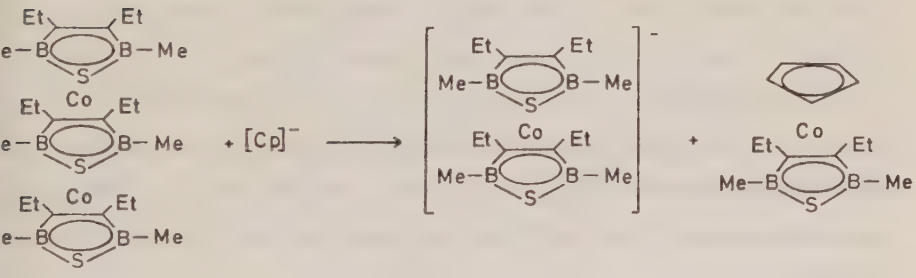
$$\cdot\ Ni(CO)_4 \longrightarrow [(EtC)_2(BMe)_2S]Co[(EtC)_2(BMe)_2S]Co(CO)_2 \qquad XIV$$

$$[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2 \cdot [CpFe(CO)_2]_2 \not\rightarrow [(EtC)_2(BMe)_2S]Co[(EtC)_2(BMe)_2S]FeCp \qquad XVI$$

$$\cdot\ Mn_2(CO)_{10} \longrightarrow [(CO)_3Mn((EtC)_2(BMe)_2S)]_2Co \qquad XXIb$$

XXIb stellt den ersten Vertreter paramagnetischer Dreikern-Komplexe mit 43 Valenzelektronen dar. Sein ESR-Spektrum weist wegen $I_{^{59}Co} = 7/2$ acht Linien auf.

Mit CpNa läßt sich $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId, zum Bis(thiadiborolen)kobaltat-Ion XXII abbauen, das als Tetraphenylphosphoniumsalz isoliert und charakterisiert wird.



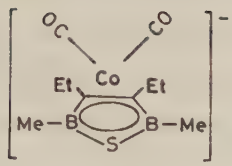

Für diesen anionischen Sandwich wird aufgrund $^1$H-NMR-spektroskopischer Befunde eine trans-Anordnung der Liganden angenommen, während im isoelektronischen $[(EtC)_2(BMe)_2S]_2Ni$ eine Verdrehung der beiden Ringe um nur 90° beobachtet wird [20c].

Die Abbau-Reaktion von Tripeldecker-Komplexen mit CpNa läßt sich wider Erwarten nicht auf $CpFe[(EtC)_2(BMe)_2S]FeCp$ übertragen.

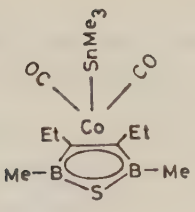
Gegenüber den Oxydationsmitteln $I_2$ und $FeCl_3$ verhält sich XIIId unterschiedlich: von ersterem wird der Komplex vollständig abgebaut, letzteres ist nicht in der Lage, ihn zu oxydieren. Im Gegensatz hierzu läßt sich der isoelektronische Tripeldecker $CpFe[(EtC)_2(BMe)_2S]FeCp$ mit $FeCl_3$, p-Benzochinon oder $AgBF_4$ gezielt zu dem entsprechenden Kation oxydieren.

Dieses erste Beispiel eines Tripeldeckers mit weniger als 30 Valenzelektronen ist den "mixed-valence"-Verbindungen zuzurechnen, da es formal Fe(II) und Fe(III) enthält. Die Möß-bauerspektren bestätigen, daß zwei unterschiedlich gebundene Eisenatome vorliegen. Die beobachteten Quadrupolaufspaltungen deuten jedoch an, daß den Eisenatomen nur eine Oxydationszahl zwischen Fe(II) und Fe(III) zukommt. Die Aenderung der Quadrupolaufspaltung in Abhängigkeit vom Anion lassen den Schluß zu, daß die Wechselwirkung des Anions mit einem Eisenatom zur Beobachtung zweier verschiedener Eisenpositionen führt. Ein langsamer Elektronenaustausch zwischen den Metallatomen wird aufgrund der geringen Linienbreite und der Temperaturunabhängigkeit der Spektren als wenig wahrscheinlich angesehen.

Versuche zur Darstellung mononuklearer anionischer Thiadiborolenkomplexe ergeben das $[((EtC)_2(BMe)_2S)Co(CO)_2]^-$ -Ion, XXIIIa, das durch Reaktion mit $Me_3SnCl$ in das entsprechende Zinnderivat überführt und als solches charakterisiert wird.

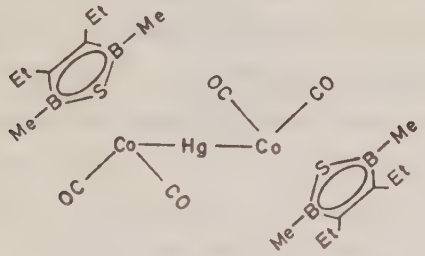


XXIIIa



XXIIIb

Bei der Reduktion des dinuklearen Komplexes $[((EtC)_2(BMe)_2S)Co(CO)_2]_2$, XIX, mit Quecksilber erfolgt die Einschiebung des Metalls in die Kobalt-Kobalt-Bindung unter Bildung von $[((EtC)_2(BMe)_2S)Co(CO)_2]_2Hg$, XXIV. Diese Verbindung kann auch durch Umsetzung von $[Co(CO)_4]_2Hg$ mit $[(EtC)_2(BMe)_2S]$ erhalten werden.



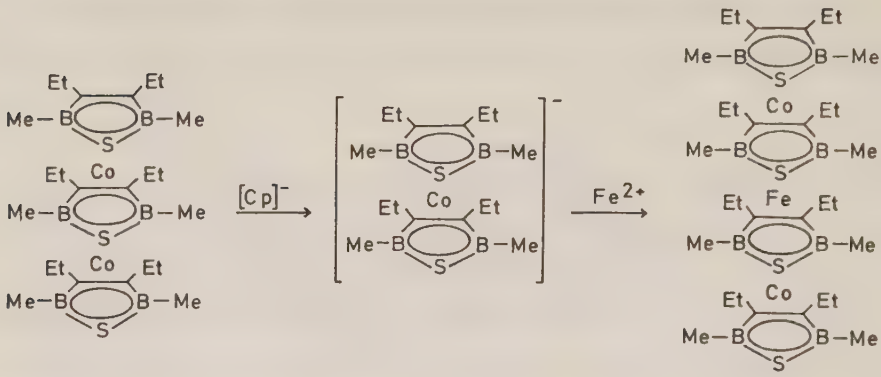
XXIV

Beim Versuch, weitere Carbonylgruppen gegen Thiadiborolen auszutauschen, entsteht der Tripeldecker $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId. Ein Komplex, der formal als das Quecksilbersalz des Bis(thiadiborolen)kobaltats XXII angesehen werden kann, wird nicht gefunden.

Die Umsetzung der bisher bekannten Anionen mit Metallhalogeniden führt im Falle der Reaktion des $[CpCo((EtC)_2(BMe)_2S)]^-$-

Ions mit $CrCl_3$ und von $[((EtC)_2(BMe)_2(BMe)_2S)Co(CO)_2]^-$, XXIIIa, mit $FeCl_2$ nicht zu den erwarteten Tetradecker-Komplexen; es überwiegen die reduzierenden Eigenschaften dieser Anionen, so daß die neutralen Ausgangsverbindungen zurückgewonnen werden.

Im Gegensatz dazu gelingt die Reaktion des Bis(thiadiborolen)-kobaltats, XXII, mit $FeCl_2$, wobei der Dreikern-Komplex XXVII erhalten wird.
Die Zusammensetzung dieses ersten Tetradecker-Sandwichkomplexes konnte analytisch und röntgenographisch bestätigt werden.




XIIId XXII XXVII

## 5. Experimenteller Teil

### Allgemeines

Sämtliche Versuche wurden in einer Atmosphäre von nachgereinigtem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach üblichen Methoden getrocknet, destilliert und unter Stickstoff aufbewahrt. Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Röhrchen in einem Schmelzpunktapparat nach Kofler bestimmt. Die Elementaranalysen wurden von Frau R. Hetche-Schmidt, Herrn R. Pfeiffer und Dr. J. Knecht in der analytischen Abteilung des FB Chemie, Marburg, durchgeführt. $^{1}H$- und $^{11}B$-NMR-Spektren wurden von den Herren Mbonimana, Häde und Dr. Berger am Gerät Varian XL 100 aufgenommen. Als Standard dienten die Lösungsmittelsignale, die auf TMS umgerechnet wurden, bzw. externes $BF_3 \cdot OEt_2$; Multiplizität und relative Intensitäten der Signale sind den chemischen Verschiebungen in Klammern nachgestellt. Massenspektren wurden von den Herren Kunkel, Wittkamp und Dr. Steinbach an den Geräten CH 4 und CH 7 der Firma Varian MAT Bremen registriert; die gemessenen Intensitäten sind den m/e-Werten in Klammern nachgestellt. Die IR-Spektren wurden in einer KBr-Küvette mit einer Schichtdicke von 0,05 mm am Gerät Perkin Elmer 457 aufgenommen. Herrn Dipl.-Chem. U. Zenneck und Herrn Doz. Dr. J. Pebler danke ich für die Aufnahme und die Hilfe bei der Interpretation der ESR- bzw. Mößbauerspektren. Folgende Substanzen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert:
$ZnMe_2$ [75], $CdMe_2$ [76], $HgMe_2$ [77], $[Co(CO)_4]_2Hg$ [78], $[CpFe(CO)_2]_2Hg$ [79], CpNa [80], $FeCl_2 \cdot 2\ THF$ [48], $Me_3SnCl$ [81], $CpCo[(EtC)_2(BMe)_2S]$, XVIII [20a], $CpFe[(EtC)_2(BMe)_2S]FeCp$, XI [14],

$CpFe(CO)_2Co(CO)_4$ [82], $(EtC)_2(BX)_2S$ (X = I, Br, Cl, Me, OMe, SMe) [20b]. Versuche, $(EtC)_2(BMe)_2S$ durch Alkylierung mit Methylverbindungen der Elemente der 2. Nebengruppe darzustellen, miβlangen.

Alle weiteren benötigten Substanzen standen im Arbeitskreis zur Verfügung.

Beschreibung der Versuche

Versuch 1

Darstellung von $[(EtC)_2(BI)_2S]_3Co_2$, XIIIa

Ansatz : 4,94 g (12,6 mMol) $(EtC)_2(BI)_2S$
0,80 g (2,3 mMol) $Co_2(CO)_8$

Durchf. : Die Reaktanden werden eine Stunde in n-Hexan im Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand aus Toluol/Petrolether 40/60 umkristallisiert.

Ausb. : 2,3 g (77,6 %)

Fp. : 211 - 214° (Zers.)

$^1$H-NMR : 3,15 (Q,4); 2,28 (M,8); 1,62 (T,6); 1,02 (T,12) ppm (in $CDCl_3$)

$^{11}$B-NMR : 20,4 (2) / -1,2 (1) ppm (in $CDCl_3$)

| $C_{18}H_{30}B_6Co_2I_6S_3$: | | ber. | gef. |
|---|---|---|---|
| (1286,79) | C | 16,80 | 12,79 |
| | H | 2,35 | 2,61 |
| | I | 59,17 | 56,55 |

Infolge der hohen Hydrolyseempfindlichkeit wurden keine korrekten Analysenergebnisse erzielt.

Ergebnis: Aus $(EtC)_2(BI)_2S$ und $Co_2(CO)_8$ bildet sich in guter Ausbeute der Zweikernkomplex XIIIa.

Versuch 2

Darstellung von $[(EtC)_2(BBr)_2S]_3Co_2$, XIIIb

Ansatz : 3,67 g (12,4 mMol) $(EtC)_2(BBr)_2S$
0,68 g (2,0 mMol) $Co_2(CO)_8$

Durchf. : Zur Lösung des $(EtC)_2(BBr)_2S$ in 60 ml n-Hexan wird das Metallcarbonyl zugegeben und bis zur Beendigung der Gasentwicklung bei RT gerührt. Dann wird die tiefblaue Lösung zwei Stunden im Rückfluß erhitzt, hierbei geht die Farbe in rot über. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Toluol aufgenommen und vom Ungelösten abfiltriert; letzteres wird bis zum farblosen Ablaufen des Filtrats mit Petrolether 40/60 gewaschen. Aus den vereinigten Filtraten kristallisieren bei - 25° schwarzglänzende stäbchenförmige Kristalle, die im durchscheinenden Licht rot erscheinen.

Ausb. : 1,2 g (59,6 %)

Fp. : 204 - 207° (Zers.)

$^1$H-NMR : 3,08 (Q,4); 2,23 (M,8); 1,59 (T,6); 1,05 (T,12) ppm (in $CDCl_3$)

$^{11}$B-NMR : 28,0 (2)/ 10,0 (1) ppm (in $CDCl_3$)

MS : 710 (73) $\{[(EtC)_2(BBr)_2S]_2Co_2\}^+$; 651 (14) $\{[(EtC)_2(BBr)_2S]_2Co\}^+$; 355 (26) $\{[(EtC)_2(BBr)_2S]Co\}^+$; 296 (27) $\{(EtC)_2(BBr)_2S\}^+$; 172 (40) $\{(EtC)_2BBr\}^+$

$C_{18}H_{30}B_6Br_6Co_2S_3$:

| | ber. | gef. |
|---|---|---|
| C | 21,52 | 23,36 |
| H | 3,01 | 3,19 |
| Br | 47,72 | 46,31 |

Die Elementaranalyse ergab keine korrekten Werte, da die Substanz - vermutlich durch Lösungsmitteleinschlüsse ($^1$H-NMR zeigt Toluol an)- verunreinigt war.

Ergebnis: Aus $(EtC)_2(BBr)_2S$ und $Co_2(CO)_8$ bildet sich der Zweikernkomplex XIIIb.

Versuch 3

Darstellung von $[(EtC)_2(BCl)_2S]_3Co_2$, XIIIc

Ansatz : 4,17 g (20,1 mMol) $(EtC)_2(BCl)_2S$
1,25 g (3,7 mMol) $Co_2(CO)_8$

Durchf. : analog Versuch 2

Ausb. : 1,5 g (55 %)

Fp. : 195 - 198° (Zers.)

$^1$H-NMR : 3,01 (Q,4); 2,22 (M,8); 1,54 (T,6); 1,03 (T,12) ppm (in $CDCl_3$)

$^{11}$B-NMR : 29,9 (2)/ 14,3 (1) ppm (in $CDCl_3$)

MS : 738 (8) $\{[(EtC)_2(BCl)_2S]_3Co_2\}^+$; 532 (56) $\{[(EtC)_2BCl)_2S]_2Co_2\}^+$; 473 (16) $\{[(EtC)_2(BCl)_2S]_2Co\}^+$; 265 (22) $\{[(EtC)_2(BCl)_2S]Co\}^+$; 206 (47) $\{(EtC)_2(BCl)_2S\}^+$; 128 (96) $\{(EtC)_2BCl\}^+$

| $C_{18}H_{30}B_6Cl_6S_3$: (738,08) | | ber. | gef. |
|---|---|---|---|
| | C | 29,29 | 27,82 |
| | H | 4,10 | 4,16 |
| | Cl | 28,82 | 28,86 |

Ergebnis: $(EtC)_2(BCl)_2S$ reagiert mit $Co_2(CO)_8$ zum Zweikernkomplex XIIIc.

Versuch 4

Darstellung von $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId

Ansatz : 0,46 g (2,8 mMol) $(EtC)_2(BMe)_2S$
0,44 g (1,3 mMol) $Co_2(CO)_8$

Durchf. : Zur Lösung des Thiadiborolens in 20 ml Toluol wird bei Raumtemperatur das $Co_2(CO)_8$ zugegeben. Nach Beendigung der Gasentwicklung entsteht eine tiefblaue Lösung. Zu dieser werden weitere 2,7 mMol Thiadiborolen gegeben und das Gemisch zwei Stunden im Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird die rote Lösung filtriert, eingeengt, mit Petrolether 40/60 versetzt und gekühlt. Dabei fallen schwarzglänzende Kristalle aus.

Ausb. : 0,57 g (71 %)

Fp. : 172 - 175° (Zers.)

$^1$H-NMR : 2,80 (Q,4); 1,96 (M,8); 1,29 (T,6); 0,93 (T,12); 0,75 (S,6); 0,69 (S,12) ppm (in $CDCl_3$)

$^{11}$B-NMR : 30,8 (2)/ 15,0 (1) ppm (in $CDCl_3$)

MS : 615 (100) $\{[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2\}^+$; 450 (69) $\{[(EtC)_2(BMe)_2S]_2Co_2\}^+$; 391 (3) $\{[(EtC)_2(BMe)_2Co\}^+$; 225 (2) $\{[(EtC)_2(BMe)_2S]Co\}^+$; 166 (1) $\{(EtC)_2(BMe)_2S\}^+$; 108 (13) $\{(EtC)_2BMe\}^+$

| $C_{24}H_{48}B_6S_3$: (615,57) | | ber. | gef. |
|---|---|---|---|
| | C | 46,83 | 45,81 |
| | H | 7,86 | 7,70 |

Ergebnis: $(EtC)_2(BMe)_2S$ reagiert mit $Co_2(CO)_8$ zum Zweikernkomplex XIIId.

Versuch 5

Umsetzung von $(EtC)_2(BSMe)_2S$ mit $Co_2(CO)_8$

Ansatz : 1,53 g (6,6 mMol) $(EtC)_2(BSMe)_2S$
0,76 g (2,2 mMol) $Co_2(CO)_8$

Durchf. : Die Substanzen werden in 30 ml Toluol gelöst und eine Stunde im Rückfluß erhitzt. Es wird schwache Gasentwicklung und Metallabscheidung beobachtet. Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand sublimiert. Es werden 0,68 g $(EtC)_2(BSMe)_2S$ (45 %) zurückgewonnen. Weitere Reaktionsprodukte konnten nicht identifiziert werden.

Ergebnis: $(EtC)_2(BSMe)_2S$ reagiert mit $Co_2(CO)_8$ nicht zum entsprechenden Tripeldecker $[(EtC)_2(BSMe)_2S]_3Co_2$.

Versuch 6

Umsetzung von $(EtC)_2(BOEt)_2S$ mit $Co_2(CO)_8$

Ansatz : 1,82 g (8,0 mMol) $(EtC)_2(BOEt)_2S$
0,87 g (2,5 mMol) $Co_2(CO)_8$

Durchf. : Die Reaktanden werden in 40 ml Toluol eine Stunde auf 100° erhitzt. Während der Reaktion ist geringe Gasentwicklung zu beobachten, ferner tritt Metallabscheidung auf.
Von den ausgefallenen Kristallen wird abfiltriert, sie können massen- und IR-spektroskopisch als $Co_4(CO)_{12}$ identifiziert werden.
Das Lösungsmittel wird entfernt und das verbleibende Produkt destilliert. Es werden 1,34 g (74 %) der

Ausgangsverbindung zurückgewonnen.

Ergebnis: $(EtC)_2(BOEt)_2S$ reagiert mit $Co_2(CO)_8$ nicht zum entsprechenden Tripeldecker $[(EtC)_2(BOEt)_2S]_3Co_2$.

Versuch 7

Darstellung von $[((EtC)_2(BMe)_2S)Co(CO)_2]_2$, XIX

Ansatz : 5,6 g (33,7 mMol) $(EtC)_2(BMe)_2S$
2,0 g (6,0 mMol) $Co_2(CO)_8$

Durchf. : Zur Lösung von $Co_2(CO)_8$ in Petrolether wird bei Raumtemperatur der Ligand zugegeben und zwei Stunden gerührt. Beim Einengen schlägt die blaue Farbe nach Rot um. Die Lösung wird filtriert, und aus der Mutterlauge kristallisiert das Produkt in schwarzen Nadeln, die in dünnen Schichten rot erscheinen. Der Rückstand wird ebenfalls aus Petrolether umkristallisiert und ergibt ein identisches Produkt.

Ausb. : 1,5 g (44,5 %)

Fp. : ab 125° Bildung von Flüssigkeitstropfen, 143 - 145° Zers. unter Gasentwicklung

$^1$H-NMR : 1,96 (Q,8); 1,08 (T,12); 0,86 (S,12) ppm (in $CH_2Cl_2/CS_2$)

$^{11}$B-NMR : 33,2 ppm (in $CH_2Cl_2/CS_2$)

IR : 2028 (vs), 1891 (m), 1852 (m), 1838 (vs) (in n-Hexan)

MS : 281 (2) $\{[(EtC)_2(BMe)_2S]Co(CO)_2\}^+$; 253 (4) $\{[(EtC)_2(BMe)_2S]Co(CO)\}^+$; 225 (6) $\{[(EtC)_2(BMe)_2S]Co\}^+$; 166 (14) $\{(EtC)_2(BMe)_2S\}^+$; 108 (100) $\{(EtC)_2BMe\}^+$; 93 (38) $\{(EtC)_2B\}^+$

| $C_{20}H_{32}B_4Co_2O_4S_2$: | | ber. | gef. |
|---|---|---|---|
| (561,71) | C | 42,77 | 42,37 |
| | H | 5,74 | 5,54 |

Ergebnis: $(EtC)_2(BMe)_2S$ reagiert mit $Co_2(CO)_8$ bei Raumtemperatur zu dem Derivat $[((EtC)_2(BMe)_2S)Co(CO)_2]_2$, XIX, des Metallcarbonyls.

Versuch 8

Darstellung von $[\eta$-$(EtC)_2(BMe)_2S]Co[\mu$-$(EtC)_2(BMe)_2S]Co(CO)_2$, XIV

Ansatz : 0,71 g (1,1 mMol) $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId
20 ml $Ni(CO)_4$

Durchf. : Zur Lösung des Tripeldeckersandwichs in 30 ml n-Hexan werden 10 ml $Ni(CO)_4$ zugegeben und das Gemisch 1,5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Es werden weitere 10 ml $Ni(CO)_4$ zugegeben und 2,5 Stunden erwärmt. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in Toluol aufgenommen und vom ausgeschiedenen Metall abfiltriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel abdestilliert und der verbleibende Feststoff bei 60°/0,02 Torr sublimiert. Es wird quantitativ $[(EtC)_2(BMe)_2S]Ni(CO)_2$ erhalten. Der Sublimationsrückstand wird aus Toluol/Petrolether 40/60 umkristallisiert.

Ausb. : 0,41 g (70,4 %)

Fp. : ab 130° Bildung von roten Flüssigkeitstropfen, 145 - 147° Schmelzen unter Zersetzung

$^1H$-NMR : 2,67 (M,4); 1,97 (M,4); 1,12 (T,6); 0,95 (T,6); 0,85 (S,6); 0,59 (S,6) ppm (in $CDCl_3$)

$^{11}$B-NMR : 33,8 (1)/ 13,1 (1) ppm (in $CDCl_3$)

IR : $\nu_{CO}$ = 2034 (m), 1974 (m) $cm^{-1}$ (in n-Hexan)

MS : FD: 506 (100) $M^+$

EI: 450 (4) $\{[(EtC)_2(BMe)_2S]_2Co_2\}^+$; 391 (10) $\{[(EtC)_2(BMe)_2S]_2Co\}^+$; 225 (3) $\{[(EtC)_2(BMe)_2S]Co\}^+$; 166 (7) $\{(EtC)_2(BMe)_2S\}^+$

| $C_{18}H_{32}B_4Co_2O_2S_2$: (505,69) | | ber. | gef. |
|---|---|---|---|
| | C | 42,75 | 42,41 |
| | H | 6,38 | 6,31 |

Ergebnis: $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId, reagiert mit $Ni(CO)_4$ unter Ligandenübertragung zum $[\eta$-$(EtC)_2(BMe)_2S]Co$-$[\mu$-$(EtC)_2(BMe)_2S]Co(CO)_2$, XIV.

Versuch 9

Umsetzung von $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId, mit $[CpFe(CO)_2]_2$

Ansatz : 0,7 g (1,1 mMol) $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId
3,9 g (11,0 mMol) $[CpFe(CO)_2]_2$

Durchf. : Die Substanzen werden in 40 ml Mesitylen bis zur Beendigung der Gasentwicklung am Rückfluß erhitzt und noch 0,5 Stunden bei 170° nachgerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und entstandenes Ferrocen absublimiert. Bei 110°/0,05 Torr sublimieren ≈5 mg $CpCo[(EtC)_2(BMe)_2S]$, XVIII. Der Rückstand wird in 10 ml Pentan aufgenommen, abfiltriert und dreimal mit je 10 ml Toluol gewaschen. Von den vereinigten Filtraten wird das Lösungsmittel abgezogen. Der verbleibende Feststoff wird mit n-Pentan auf $SiO_2$ chro-

matographiert. Die erste Fraktion enthält unumgesetzten Tripeldecker (200 mg, 28 %), eine zweite, gelbe Fraktion zersetzt sich bereits beim Stehen unter $N_2$.

Ergebnis: Die Umsetzung von $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId, mit $[CpFe(CO)_2]_2$ führt zur Bildung von $CpCo[(EtC)_2(BMe)_2S]$, XVIII. Die Isolierung eines Tripeldeckers mit verschiedenen Metallen gelingt nicht.

Versuch 10

Darstellung von $[((EtC)_2(BMe)_2S)Mn(CO)_3]_2Co$, XXIb

Ansatz : 0,73 g (1,2 mMol) $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId
2,26 g (5,8 mMol) $Mn_2(CO)_{10}$

Durchf. : Die Reaktanden werden vier Stunden in 40 ml Mesitylen am Rückfluß erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in n-Hexan aufgenommen und vom Unlöslichen abfiltriert. Das n-Hexan wird abdestilliert und vom Rückstand wird bis 110°/0,04 Torr überschüssiges $Mn_2(CO)_{10}$ und $(CO)_3Mn[(EtC)_2(BMe)_2S]Mn(CO)_3$, X, absublimiert. Der verbleibende Feststoff wird in Petrolether 40/60 aufgenommen. Die Lösung wird filtriert, der Rückstand mit Toluol gewaschen und die vereinigten Filtrate gekühlt. Das Produkt kristallisiert in Form schwarzer Stäbchen.

Ausb. : 0,07 g (9 %)

Fp. : ab 180° wird Sublimation beobachtet, 255 - 258° Zers.

IR : $\nu_{CO}$ = 2022 (s), 1957 (s), 1946 (s) $cm^{-1}$

MS : 669 (13) $\{M^+\}$; 585 (93) $\{M^+-3\ CO\}$; 501 (23) $\{M^+ - 6\ CO\}$; 446 (12) $\{M^+-6\ CO, -Mn\}$; 108 $\{(EtC)_2BMe\}^+$; 79 (15) $\{EtC_2BMe\}$

| $C_{22}H_{32}B_4CoMn_2O_6S_2$: | | ber. | gef. |
|---|---|---|---|
| (668,68) | C | 39,52 | 39,67 |
| | H | 4,82 | 4,89 |

Ergebnis: $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId, reagiert mit überschüssigem $Mn_2(CO)_{10}$ in geringer Ausbeute zum paramagnetischen Tetradecker $[((EtC)_2(BMe)_2S)Mn(CO)_3]_2Co$.

Versuch 11

Darstellung von $[(EtC)_2(BMe)_2S]_2Co^-P(Ph)_4^+$, $[XXII]^-P(Ph)_4^+$

Ansatz : 0,52 g (0,84 mMol) $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId
0,08 g (0,84 mMol) NaCp (0,55 ml einer 1,525-molaren Lösung in THF)
0,35 g (0,84 mMol) $(Ph)_4PBr$

Durchf. : XIIId wird mit NaCp in 40 ml THF einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Diese Lösung wird zum $(Ph)_4PBr$, gelöst in 10 ml Methylenchlorid, hinzufiltriert und weitere drei Stunden gerührt. Danach wird filtriert, das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen, und nach einer weiteren Filtration wird das Produkt mit Petrolether 40/60 als braunes Pulver ausgefällt.

Ausb. : 0,59 g (96,2 %)

Fp. : 210 - 213° (Zers.)

$^{1}$H-NMR : 7,2 - 8,0 (M,20); 1,85 (M,8); 0,86 (T,12); 0,22 (S,12) ppm (in $CH_2Cl_2$)

$^{11}$B-NMR : 24,7 ppm (in $CH_2Cl_2$)

| $C_{40}H_{52}B_4CoPS_2$: (730,14) | | ber. | gef. |
|---|---|---|---|
| | C | 65,80 | 64,54 |
| | H | 7,18 | 6,89 |

Ergebnis: $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId, läßt sich mit NaCp zum mononuklearen Sandwich $[(EtC)_2(BMe)_2S]_2Co^-$, XXII, abbauen.

Versuch 12

Umsetzung von $CpFe[(EtC)_2(BMe)_2S]FeCp$, XI, mit NaCp

Ansatz : 0,43 g (1,05 mMol) $CpFe[(EtC)_2(BMe)_2S]FeCp$
0,19 g (2,20 mMol) NaCp (1,44 ml einer 1.525-molaren Lösung in THF)

Durchf. : Die Lösung des Tripeldeckersandwichs wird mit der angegebenen Menge NaCp acht Stunden am Rückfluß erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit Petrolether 40/60 extrahiert und die Extrakte sublimiert. Es wird neben Spuren Ferrocen 0,33 g (76,7 %) der Ausgangsverbindung zurückgewonnen.

Ergebnis: $CpFe[(EtC)_2(BMe)_2S]FeCp$, XI, läßt sich mit NaCp unter den gewählten Bedingungen nicht zum $[CpFe((EtC)_2(BMe)_2S)]^-$ - Sandwich abbauen.

Versuch 13

Umsetzung von $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId, mit $FeCl_3$

Ansatz : 0,2 g (0,32 mMol) $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId
0,1 g (0,65 mMol) $FeCl_3$

Durchf. : Zur Lösung von XIIId in 20 ml $Et_2O$ wird die Lösung von $FeCl_3$ in 15 ml $Et_2O$ zugetropft. Es bildet sich ein geringer Niederschlag, der durch Filtration abgetrennt wird. Er enthält kein Bor (Flammenprobe). Der Ether wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand in Petrolether 40/60 aufgenommen und filtriert. Aus der Lösung kristallisiert beim Abkühlen 0,125 g (62 %) der Ausgangsverbindung wieder aus (Fp.: 172 - 173°; MS: $M^+$ = 615 und weitere Molekülbruchstücke).

Ergebnis: $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId, läßt sich mit $FeCl_3$ nicht zum entsprechenden kationischen Komplex oxydieren.

Versuch 14

Umsetzung von $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId, mit Iod

Ansatz : 0,25 g (0,4 mMol) $[(EtC)_2S]_3Co_2$, XIIId
0,20 g (0,8 mMol) $I_2$

Durchf. : Die Substanzen werden in 10 ml $CS_2$ über Nacht gerührt. Nach Filtrieren und Einengen der Lösung sind im $^1H$-NMR-Spektrum nur noch die Signale des freien Liganden zu beobachten.

Ergebnis: $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId, wird durch Iod vollständig abgebaut.

Versuch 15

Umsetzung von $CpFe[(EtC)_2(BMe)_2S]FeCp$, XI, mit $FeCl_3$

Ansatz : 0,33 g (0,8 mMol) $CpFe[(EtC)_2(BMe)_2S]FeCp$, X
0,32 g (2,0 mMol) $FeCl_3$

Durchf. : Zur Lösung von XI in 10 ml $Et_2O$ wird das Eisen-(III)-chlorid, gelöst in 10 ml $Et_2O$, zugetropft. Sofort fällt ein grüner Niederschlag aus. Nach Beendigung der Reaktion ist die überstehende Lösung fast farblos. Es wird abfiltriert, der Rückstand getrocknet, in Methylenchlorid aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird mit $Et_2O$ versetzt und gekühlt. Daraus kristallisiert das Produkt in Form großer grüner Platten.

Ausb. : 0,42 g (85,6 %)

Fp. : Ab 160° sublimiert etwas Ferrocen ab, darüberhinaus wird bis 280° keine Zersetzung beobachtet.

| $C_{18}H_{26}B_2O_4Fe_3S$: | | ber. | gef. |
|---|---|---|---|
| (605,45) | C | 35,71 | 35,74 |
| | H | 4,33 | 4,20 |

Ergebnis: $CpFe[(EtC)_2(BMe)_2S]FeCp$, X, läßt sich mit $FeCl_3$ unter Bildung von $FeCl_2$ und dem ionischen Komplex $[CpFe((EtC)_2(BMe)_2S)FeCp]^+[FeCl_4]^-$ oxydieren.

Versuch 16

Umsetzung von $CpFe[(EtC)_2(BMe)_2S]FeCp$, XI, mit p-Benzochinon und $BF_3 \cdot OEt_2$

Ansatz : 0,13 g (0,32 mMol) $CpFe[(EtC)_2(BMe)_2S]FeCp$, XI
p-Benzochinon, $BF_3 \cdot OEt_2$

Durchf. : Zur Lösung des Tripeldeckers in 20 ml Benzol wird p-Benzochinon im Ueberschuß zugegeben und eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird mit $BF_3 \cdot OEt_2$ im Ueberschuß versetzt, weiter gerührt und das Festprodukt abfiltriert. Vom grün gefärbten Filtrat wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in Methylenchlorid gelöst und mit n-Hexan das Salz ausgefällt.

Ausb. : 0,06 g (37,9 %)

Fp. : ab 150° sublimiert $CpFe[(EtC)_2(BMe)_2S]FeCp$, das bei 205° schmilzt. Darüberhinaus wird bis 280° keine Zersetzung beobachtet.

| $C_{18}H_{26}B_3F_4Fe_2S$: | | ber. | gef. |
|---|---|---|---|
| (494,59) | C | 43,71 | 43,72 |
| | H | 5,30 | 5,18 |

Ergebnis: $CpFe[(EtC)_2(BMe)_2S]FeCp$, XI, läßt sich mit p-Benzochinon zum entsprechenden Kation oxydieren.

Versuch 17

Umsetzung von $CpFe[(EtC)_2(BMe)_2S]FeCp$, XI, mit $AgBF_4$

Ansatz : 0,1 g (0,25 mMol) $CpFe[(EtC)_2(BMe)_2S]FeCp$
0,3 g (1,54 mMol) $AgBF_4$

Durchf. : Zur Lösung des Tripeldeckers in 20 ml $Et_2O$ wird bei Raumtemperatur das $AgBF_4$, gelöst in 10 ml $Et_2O$, zugetropft. Es fällt ein Niederschlag aus. Nach Beendi-

gung der Reaktion ist die überstehende Lösung fast farblos. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Methylenchlorid eluiert und aus dem Eluat das Salz $[CpFe((EtC)_2(BMe)_2S)FeCp]^+[BF_4]^-$ mit n-Hexan ausgefällt und aufgrund seines Schmelzverhaltens als $[XI]^+[BF_4]^-$ identifiziert.

Ausb. : 0,12 g (97 %)

Ergebnis: $CpFe[(EtC)_2(BMe)_2S]FeCp$,XI, wird durch $AgBF_4$ ebenfalls zum entsprechenden Kation oxydiert.

Versuch 18

Darstellung von $[(EtC)_2(BMe)_2S]Co(CO)_2SnMe_3$, XXIIIb

Ansatz : 0,7 g (1,2 mMol) $[((EtC)_2(BMe)_2S)Co(CO)_2]_2$, XIX
0,5 g (2,4 mMol) $Me_3SnCl$

Durchf. : Der Komplex XIX wird mit 1 % Na-Amalgam in 50 ml Ether 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennung des überschüssigen Amalgams wird zur verbleibenden gelbschwarzen Lösung das Zinnhalogenid in 15 ml Ether gegeben, 10 Minuten gerührt, dann der Ether im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird in n-Hexan aufgenommen, vom Unlöslichen abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und das verbleibende Produkt destilliert. Es geht bei 80 - 100° / 0,05 Torr als gelborange Flüssigkeit über und kristallisiert in der Vorlage aus.

Ausb. : 0,5 g (47 %)

Fp. : 64 - 66°

$^{1}$H-NMR : 2,21 (M,4); 1,09 (T,6); 0,69 (S,6); 0,47 (S,9) ppm (in $CDCl_3$)

$^{11}$B-NMR : 30,2 ppm (in $CDCl_3$)

IR : $\nu_{CO}$ = 2006 (s), 1961 (vs) $cm^{-1}$ (in $C_2Cl_4$)
2014 (s), 1980 (w), 1968 (vs) $cm^{-1}$
(in n-Hexan)

MS : 360 (1) $\{[(EtC)_2(BMe)_2S]CoSnMe\}^+$; 345 (17) $\{[(EtC)_2(BMe)_2S]CoSn\}^+$; 165 (95) $\{Me_3Sn\}^+$

| $C_{13}H_{25}B_2CoO_2SSn$: | | ber. | gef. |
|---|---|---|---|
| (444,64) | C | 35,12 | 35,20 |
| | H | 5,67 | 5,77 |

Ergebnis: $[((EtC)_2(BMe)_2S)Co(CO)_2]_2$, XX, läßt sich mit Alkalimetall reduzieren, das entstehende Anion kann durch Umsetzung mit $Me_3SnCl$ als $[(EtC)_2(BMe)_2S]Co(CO)_2SnMe_3$, XXIIIb, isoliert und identifiziert werden.

Versuch 19

Darstellung von $[((EtC)_2(BMe)_2S)Co(CO)_2]_2Hg$, XXIV

Ansatz : 4,0 g (24,4 mMol) $(EtC)_2(BMe)_2S$
3,5 g (6,5 mMol) $[Co(CO)_4]_2Hg$

Durchf. : Die Substanzen werden bei 50° in 50 ml Toluol bis zur Beendigung der Gasentwicklung gerührt. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und getrocknet. Es bildet violette Kristalle, die luftbeständig sind, sich aber in Lösung bei Luftzutritt zersetzen.

Ausb. : 3,7 g (75 %), bezogen auf $[(Co(CO)_4]_2Hg$

Fp. : 143 - 145° (Zers.)

$^{1}$H-NMR : 2,15 (M,8); 1,15 (T,12); 0,82 (S,12) (in $CDCl_3$)

$^{11}$B-NMR : 32,9 ppm (in $CDCl_3$)

IR : $\nu_{CO}$ = 2045, 2032, 1994

MS : 763 (1) $M^+$; 281 (5) $\{[(EtC)_2(BMe)_2S]Co(CO)_2\}^+$; 253 (6) $\{[(EtC)_2(BMe)_2S]Co(CO)\}^+$; 225 (9) $\{[(EtC)_2(BMe)_2S]Co\}$; 200 (12) $Hg^+$; 166 (11) $[(EtC)_2(BMe)_2S\}^+$; 108 (79) $\{(EtC)_2BMe\}^+$; 93 (32) $\{(EtC)_2B\}^+$; 79 (53) $\{EtC_2BMe\}^+$

| $C_{20}H_{32}B_4Co_2HgO_4S_2$: (762,30) | | ber. | gef. |
|---|---|---|---|
| | C | 31,51 | 31,70 |
| | H | 4,23 | 4,16 |

Ergebnis: $[Co(CO)_4]_2Hg$ reagiert mit $(EtC)_2(BMe)_2S$ unter Substitution von vier Carbonylgruppen zu $[((EtC)_2(BMe)_2S)Co(CO)_2]_2Hg$, XXIV.

Versuch 20

Umsetzung von $[Co(CO)_4]_2Hg$ mit $(EtC)_2(BMe)_2S$ bei erhöhter Temperatur

Ansatz : 0,7 g (4,2 mMol) $(EtC)_2(BMe)_2S$
0,5 g (1,0 mMol) $[Co(CO)_4]_2Hg$

Durchf. : Die Reaktanden werden in 20 ml Toluol bis zur Beendigung der Gasentwicklung am Rückfluß erhitzt und danach noch eine Stunde gerührt. Dabei ist die Abscheidung von elementarem Quecksilber zu beobachten. Es wird filtriert, der Rückstand in 40 ml n-Hexan gelöst und abgekühlt. Aus der Lösung kristallisieren 0,21 g

(34 %) des Tripeldeckers $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId.

Ergebnis: Durch Umsetzung von $[Co(CO)_4]_2Hg$ mit $(EtC)_2(BMe)_2S$ entsteht bei höherer Temperatur der Tripeldecker XIIId in mäßiger Ausbeute.

Versuch 21

Umsetzung von $[CpCo((EtC)_2(BMe)_2S)]^-$, $[XVIII]^-$ mit $CrCl_3$

Ansatz : 0,8 g (2,75 mMol) $CpCo[(EtC)_2(BMe)_2S]$, XVIII
0,2 g (5,11 mMol) K

Durchf. : $CpCo[(EtC)_2(BMe)_2S]$, XVIII, wird in 40 ml THF über Nacht mit Kalium gerührt. Die Lösung wird zu einer Suspension von 0,15 g (0,92 mMol) $CrCl_3$ hinzufiltriert und einen Tag gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand in Petrolether 40/60 aufgenommen und filtriert. Aus dem Filtrat werden 0,5 g (62,5 %) der Ausgangsverbindung zurückgewonnen.

Ergebnis: Das $[CpCo((EtC)_2(BMe)_2S)]$ -Anion läßt sich mit $CrCl_3$ nicht zum Tetradeckersandwich $[CpCo((EtC)_2(BMe)_2S)]_2Cr$, XXV, umsetzen.

Versuch 22

Umsetzung von $[((EtC)_2(BMe)_2S)Co(CO)_2]^-$, XXIIIa, mit $FeCl_2$

Ansatz : 0,74 g (1,3 mMol) $[((EtC)_2(BMe)_2S)Co(CO)_2]_2$, XX
0,36 g (1,3 mMol) $FeCl_2 \cdot 2$ THF

Durchf. : XX wird mit 1 % Na-Amalgam in 50 ml THF reduziert. Die Lösung wird zu dem Eisen-(II)-chlorid abdekantiert

und über Nacht gerührt. Nach der Filtration wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Petrolether 40/60 eluiert und das Eluat gekühlt. Es werden 0,45 g (67 %) $[((EtC)_2(BMe)_2S)Co(CO)_2]_2$, XIX, zurückgewonnen.

Ergebnis: $[((EtC)_2(BMe)_2S)Co(CO)_2]^-$, XXIIIa, läßt sich nicht mit $FeCl_2$ zum Tetradeckerkomplex $[((EtC)_2(BMe)_2S)Co(CO)_2]_2Fe$, XXVI, umsetzen.

Versuch 23

Darstellung von $[((EtC)_2(BMe)_2S)_2Co]_2Fe$

Ansatz : 0,66 g (1,07 mMol) $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId
0,14 g (1,60 mMol) NaCp (1,05 ml einer 1,525-molaren Lösung in THF)

Durchf. : $[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2$, XIIId, wird mit NaCp einen Tag in 50 ml THF bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die Lösung mit Eisen-(II)-chlorid versetzt und einen weiteren Tag gerührt. Die Feststoffe werden abfiltriert. Aus dem Rückstand des Filtrats werden bis 100°/0,04 Torr Ferrocen und $CpCo[(EtC)_2(BMe)_2S]$, XVIII, absublimiert. Anschließend wird er mehrfach mit je 30 ml Toluol extrahiert und die Extrakte gekühlt. Die erste Fraktion wird verworfen, da sie noch andere Reaktionsprodukte enthält. Aus den übrigen Fraktionen kristallisiert das Produkt in Form schwarzer, stäbchenförmiger Kristalle.

Ausb. : 0,13 g (29 %)

Fp. : 210 - 212° (Zers.)

$^{1}$H-NMR : 2,23 (M,6); 1,09 (S,6); 1,04 (T,12); 0,99 (T,12); 0,96 (S,6) ppm (in $CS_2/C_6D_6$)
Es werden noch einige weitere Signale beobachtet, die auf Zersetzungsprodukte zurückgeführt werden.

$^{11}$B-NMR : 47,6 (breit, 1); 32,7 (1) ppm (in $CS_2/C_6D_6$)

MS : FD: 837 (14) $M^+$;
EI: 837 (4) $M^+$; 671 (4) $\{M^+-[(EtC)_2(BMe)_2S]\}^+$; 615 (5) $\{[(EtC)_2(BMe)_2S]_3Co_2\}^+$; 450 (2) $\{[(EtC)_2-(BMe)_2S]_2Co_2\}^+$; 391 (100) $\{[(EtC)_2(BMe)_2S]_2Co\}^+$; 225 (3) $\{[(EtC)_2(BMe)_2S]Co\}^+$; 222 (1) $\{[EtC)_2-(BMe)_2S]Fe\}^+$

| $C_{32}H_{64}B_8Co_2FeS_4$: (837,32) | | ber. | gef. |
|---|---|---|---|
| | C | 45,90 | 45,93 |
| | H | 7,70 | 7,62 |
| | Co | 14,08 | 13,22 |
| | Fe | 6,67 | 6,67 |

Ergebnis: $[((EtC)_2(BMe)_2S))_2Co]^-$, XXII, läßt sich mit $FeCl_2$ zum Tetradecker-Komplex $[((EtC)_2(BMe)_2S)_2Co]_2Fe$, XXVII, umsetzen.

## 6. Literaturverzeichnis


1) H. Werner, A. Salzer, Synth. Inorg. Met.-Org. Chem. 2, 239 (1972)

2) A. Salzer, H. Werner, Angew. Chem. 84, 949 (1972)

3) E. Dubler, M. Tesitor, H.R. Oswald, A. Salzer, Angew. Chem. 86, 125 (1974)

4) S.P. Kolesnikov, J.E. Dobson, P.S. Skell, J. Amer. Chem. Soc. 100, 999 (1978)

5) J. Moraczewski, W.E. Geiger jun., J. Amer. Chem. Soc. 100, 7429 (1978)

6) W. Siebert, Nachr. Chem. Techn. 25, 597 (1977)

7) D.C. Beer, V.R. Miller, L.G. Sneddon, R.N. Grimes, M. Mathew, G.J. Palenik, J. Amer. Chem. Soc, 95, 3046 (1973)

8) R.N. Grimes, D.C. Beer, L.G. Sneddon, V.R. Miller, R. Weiss, Inorg. Chem. 13, 1138 (1974)

9) W.M. Maxwell, V.R. Miller, R.N. Grimes, Inorg. Chem. 15, 1343 (1976)

10) G.E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner, A. Frank, Angew. Chem. 88, 450 (1976)

11) W. Siebert, pers. Mitteilung

12) W. Siebert, M. Bochmann, Angew. Chem. 89, 895 (1977)

13) W. Siebert, K. Kinberger, Angew. Chem. 88, 451 (1976)

14) W. Siebert, T. Renk, K. Kinberger, M. Bochmann, C. Krüger, Angew. Chem. 88, 850 (1976)

15) W. Siebert, C. Böhle, Angew. Chem. 90, 558 (1978)

16) H. Werner, Angew. Chem. 89, 1 (1977)

17) V. Harder, E. Dubler, H. Werner, J. organometal. Chem. 71, 427 (1974)

18) W. Kläui, H. Werner, Angew. Chem. 88, 187 (1976)

19) K. Kinberger, Dissertation Würzburg, 1976

20) a) R. Full, Dissertation Würzburg, 1976; b) W. Siebert, R. Full, J. Edwin, K. Kinberger, J. organometal. Chem. 131,1 (1977); c) W. Siebert, R. Full, Y.-H. Tsay, Z. Naturforsch. 31b, 203 (1976)

21) W. Siebert, G. Augustin, R. Full, C. Krüger, Y.-H. Tsay, Angew. Chem. 87, 286 (1975)

22) K. Wade, Chem. Comm., 792 (1971)
K. Wade, Chem. in Britain 11, 177 (1975)
K. Wade, Adv. Inorg. Radiochem. 18, 1 (1976)

23) J.W. Lauher, M. Elian, R.H. Summerville, R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 98, 3219 (1976)

24) W. Siebert, J. Edwin, M. Bochmann, Angew. Chem. 90, 917 (1978)

25) W. Rothermel, Diplomarbeit Marburg, 1976

26) H. Nöth, H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 99, 1049 (1966)

27) H. Nöth, B. Wrackmeyer, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978

28) Die Röntgenstrukturen wurden von C. Krüger und Mitarb., MPI Mülheim/Ruhr, angefertigt.

29) P. McArdle, A.R. Manning, J. Chem. Soc. A, 2123 (1970)

30) H. Schmidt, Dissertation Marburg, 1979

31) U. Schuchardt, Dissertation München, 1973
H. Nöth, U. Schuchardt, J. organometal. Chem. 125, 155 (1977)

32) H. Werner, B. Ulrich, J. organometal. Chem. 141, 339 (1977)

33) A. Salzer, T.L. Court, H. Werner, J. organometal. Chem. 54, 325 (1973)

34) J. Edwin, Teil der einzureichenden Dissertation

35) G.E. Herberich, H.J. Becker, Z. Naturforsch. 29b, 439 (1974)

36) R.D. Fischer, Spectrochim. Acta 19, 842 (1963)

37) T.A. Albright, R. Hoffmann, Chem. Ber. 111, 1578 (1978)

38) W. Siebert, Boron Heterocycles as Ligands in Transition Metal Chemistry, in: Adv. organometal. Chem., eingereicht

39) H. Werner, Fortschr. Chem. Forsch. 28, 141 (1972)

40) A.R. Manning, J. Chem. Soc. D, 821 (1972)

41) R.D. Fischer, Chem. Ber. 93, 165 (1960)

42) L.M. Haines, H.B. Stiddard, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 12, 53 (1969)

43) W. Strohmeier, F.J. Müller, Chem. Ber. 100, 2812 (1967)

44) M. Bigorgne, Bull. Soc. Chim. France, 1986 (1960)

45) E.O. Fischer, N. Kriebitzsch, R.D. Fischer, Chem. Ber. 92, 3214 (1959)

46) M. El Essawi, Dissertation Marburg, 1978

47) C. Böhle, Teil der einzureichenden Dissertation

48) C. Le Vanda, K. Bechgaard, D.O. Cowan, U.-T. Müller-Westerhoff, P. Eilbracht, G.A. Candela, R.L. Collins, J. Amer. Chem. Soc. 98, 3181 (1976)

49) M.B. Robin, P. Day, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 10, 247 (1967)

50) N.S. Hush, Progr. Inorg. Chem. 8, 391 (1967)

51) T. Birchall, I. Drummond, Inorg. Chem. 10, 399 (1971)

52) A.W. Rudie, A. Davison, R.B. Frankel, J. Amer. Chem. Soc. 101, 1629 (1979)

53) D.O. Cowan, R.L. Collins, F.J. Kaufman, J. Phys. Chem. 75, 2025 (1971); vgl. dagegen Lit. 52)

54) D.P. Freyberg, J.L. Robbins, K.N. Raymond, J.C. Smart, J. Amer. Chem. Soc. 101, 892 (1979)

55) W. Hieber, O. Vohler, G. Braun, Z. Naturforsch. 13b, 192 (1958)

56) W. Hieber, E. Lindner, Chem. Ber. 94, 1417 (1961)

57) J.F. Young, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 11, 91 (1968)

58) N.E. Kolobova, A.B. Antonova, K.N. Anisimov, Russ. Chem. Rev. 38, 822 (1969)

59) E.H. Brooks, R.J. Cross, Organometal. Chem. Rev. A6, 227 (1970)

60) L.F. Wuyts, G.P. van der Kelen, Z. Eeckhaupt, J. Mol. Structure 33, 107 (1976)

61) J. Dalton, J. Paul, F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. A, 2744 (1969)

62) J. Newman, A.R. Manning, J. Chem. Soc. A, 1593 (1973)

63) S.V. Dighe, M. Orchin, Inorg. Chem. 1, 965 (1962)

64) R.B. King, J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 1296 (1963)

65) R.G. Hayter, Inorg. Chem. 2, 1031 (1963)

66) Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Erg.Werk z. 8. Aufl., Bd. 6, Kobalt-organische Verbindungen Teil 2, S. 3 ff, Verlag Chemie, Weinheim, 1973

67) H. Behrens, W. Aquila, Z. Anorg. Allg. Chem. 356, 8 (1967)

68) J. Newman, A.R. Manning, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 241 (1972)

69) U. Krüerke, W. Hübel, Chem. Ber. 94, 2829 (1961)

70) E. Weiss, W. Hübel, J. Inorg. Nucl. Chem. 11, 42 (1959)

71) D. de Montauzon, R. Poilblanc, J. organometal. Chem. 54, 291 (1973)

72) J.C. Smart, J.L. Robbins, J. Amer. Chem. Soc. 100, 3936 (1978)

73) W.E. Geiger jr., J. Amer. Chem. Soc. 96, 2632 (1974)

74) R. Weiss, R.N. Grimes, J. organometal. Chem. 113, 29 (1976)

75) R.R. Renshaw, C.E. Greenlaw, J. Amer. Chem. Soc. 42, 1472 (1920); R.S. Shank, H. Shechter, J. org. Chem. 24, 1825 (1959)

76) E. Krause, Chem. Ber. 50, 1813 (1917)

77) K.-P. Zeller, H. Straub, in: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. XIII/2b, S. 66, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1974

78) R.J. Clark, S.E. Whiddon, R.E. Serfass, J. organometal. Chem. 11, 637 (1968)

79) J.M. Burlitch, A. Ferrari, Inorg. Chem. 9, 563 (1970)

80) E.O. Fischer, W. Hafner, H.O. Stahl, Z. Anorg. Allg. Chem. 282, 45 (1955)

81) P. Taimsalu, J.L. Wood, Spectrochim. Acta 20, 1043 (1964)

82) A.R. Manning, J. Chem. Soc. A, 2321 (1971)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1976 bis April 1979 am FB Chemie der Philipps-Universität in Marburg angefertigt.

Herrn Prof. Dr. W. Siebert danke ich für die Aufgabenstellung, anregende Diskussionen sowie die stets gewährte Unterstützung.

Herrn Dr. C. Krüger, Max-Planck-Institut für Kohleforschung in Mülheim/Ruhr, bin ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen zu Dank verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. K. Dehnicke, Marburg, habe ich für die Diskussion von Infrarotspektren zu danken.

Herrn Doz. Dr. J. Pebler (Mößbauerspektroskopie), Herrn Dr. K. Steinbach (Massenspektroskopie) und Herrn Dipl.-Chem. U. Zenneck (ESR-Spektroskopie) danke ich für die Aufnahme der Spektren und ihre Hilfe bei deren Interpretation.

Ferner danke ich allen weiteren Mitarbeitern des Fachbereichs, die zur Durchführung dieser Arbeit beigetragen haben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung.

## Lebenslauf

| | |
|---|---|
| 7.2.1950 | Geburt als Sohn des Maurers Andreas Rothermel und seiner Ehefrau Helene, geb. Topp, in Detmold (Lippe) |
| 1956-1960 | Besuch der Volksschule in Spork-Eichholz b. Detmold |
| 1960-1968 | Besuch des neusprachlichen Zweigs des staatlichen Gymnasiums Leopoldinum I in Detmold |
| 21.5.1968 | Abitur |
| WS 1968/69 | Chemiestudium in Marburg |
| April 1969 - September 1970 | Ableistung des Grundwehrdienstes |
| WS 1970/71 | Wiederaufnahme des Chemiestudiums in Marburg |
| 16.2.1973 | Vordiplomprüfung |
| 10.10.1975 | Diplomprüfung |
| Okt. 1975 - Sept. 1976 | Anfertigung der Diplomarbeit über "Untersuchungen zur Substitution und Komplexierung von 1,2,5-Thiadiborolenen" unter Anleitung von Prof. Dr. W. Siebert |
| 16.4.1976 | Heirat mit Brigitte Barbot |
| 7.3.1977 | Geburt der Tochter Melanie |
| Okt. 1976 - April 1979 | Anfertigung der Dissertation bei Prof. Dr. W. Siebert |